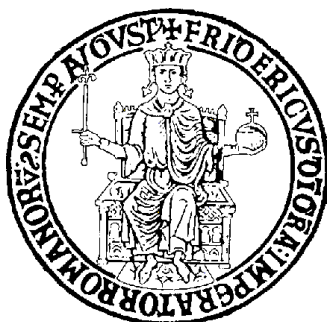


**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II**

**Scuola politecnica  
FACOLTA' DI INGEGNERIA**

Dipartimento di ingegneria industriale



**TESI DI DOTTORATO**  
**In**  
**INGEGNERIA DEI SISTEMI MECCANICI**  
**XXXVI ciclo**

**STUDIO DELLE FENOMENOLOGIE DI COMBUSTIONE DI  
MISCELE GASSOSE IN MICROTURBINE A GAS**

**TUTOR:**

Ch.mo Prof. Ing **RAFFAELE TUCCILLO**

**DOTTORANDA:**

**Coordinatore**

Ing **LIGUORI VINCENZA**

Ch.mo Prof. Ing **FABIO BOZZA**

**Alla mia famiglia**

# INDICE

## Capitolo introduttivo

### Uso razionale e distribuzione capillare dell'energia

### La microgenerazione distribuita: cenni

Introduzione.....	2
Impianti di microgenerazione distribuita: gli elementi sorgente.....	4

## Capitolo 1

### Le microturbine a gas

	Introduzione. ....	7
1	Il ciclo termodinamico .....	7
2	Aspetti generali .....	8
3	Previsioni di sviluppo .....	11
4	Le emissioni normate in una combustione.....	12
5	Gli ossidi di azoto: meccanismi cinetici di combustione.....	14

## Capitolo 2

### I combustibili gassosi utilizzati

1	Il gas naturale .....	17
2	Gas da biomasse .....	20
3	Gas da rifiuti solidi urbani .....	23
4	Il biogas .....	27

## Capitolo 3

### Il modello PaSR.

#### Analisi di sensitività su modello cinetico semplice methane 17 ed estensione al modello GRI 3.0

1	Il modello PaSR.....	30
2	Il metodo Monte Carlo: cenni .....	31
3	Sistema PaSR e reazioni in fase gassosa: il modello matematico.....	33
4	Analisi di sensitività al variare dei parametri .....	35
5	Confronti con modelli cinetici a complessità maggiore.....	45
6	Le diverse alimentazioni gassose nel modello GRI 3.0.....	49
7	Un focus sul biogas .....	54
8	Confronto tra i vari gas.....	62

## Capitolo 4

### Interazione fluidodinamica e chimismo in una combustione

#### Il modello a fiamme laminari infinitamente sottili

1	Il moto dei fluidi: le equazioni di Navier Stokes.....	64
2	I metodi di turbolenza per la simulazione: DNS;RANS; LES .....	68
3	Fluidodinamica in una combustione .....	70
4	Fluidodinamica e chimica nella combustione .....	72
5	Fiamme premiscelate e fiamme diffusive.....	74
6	Una Fiamma a (contro)diffusione.....	74
7	Lo <i>Strain rate</i> di una fiamma a controdiffusione.....	77
8	Il modello “LAMINAR FLAMELETS”.....	78
9	Il modello FPV: Flamelet Progress Variable.....	82
10	Equazioni Flamelet per le fiamme non premiscelate turbolente.....	83
11	Applicazione delle tecniche CFD allo studio del combustore.....	86
12	Sviluppi futuri .....	101

**Addendum:** Tabelle di sintesi di analisi di sensitività al variare dei parametri

Su Methane 17.....107

**Bibliografia** .....117

---

## Uso razionale e distribuzione capillare dell'energia

### La microgenerazione distribuita: cenni

Il fabbisogno di energia primaria, in Italia, è soddisfatto per la gran parte dai combustibili fossili, specie petrolio e gas naturale. Per quanto riguarda l'energia elettrica, la produzione della stessa proviene per il 43% da gas naturale; per il 22% dal petrolio, il 14% dal carbone e per un 15% da sorgente idroelettrica; tutte le fonti rinnovabili diverse da quelle di matrice idroelettrica e geotermica, quali la fonte solare, quella eolica, le biomasse e i rifiuti solidi urbani, apportano un contributo energetico quasi marginale, pari circa al 2,5%. Esistono, tuttavia, un bisogno e una apertura a tutte le iniziative rivolte all'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili, all'uso razionale delle nuove e vecchie risorse energetiche e alle tecnologie di risparmio energetico dovute a molteplici esigenze: il limitato utilizzo del carbone, che pur costituisce una sorgente di cui il nostro Paese gode in discrete quantità; la mancanza di risorse e strutture energetiche di elevatissima efficienza e l'uso prevalente di petrolio e gas naturale in impianti termoelettrici a vapore di efficienza relativamente bassa e tutti questi fattori, impongono che il mercato dell'energia elettrica presenti, nel nostro Paese, prezzi sensibilmente più alti rispetto alla media europea.

Tra le soluzioni di uso efficiente dell'energia, si inserisce la tecnologia della cogenerazione e poi la generazione distribuita nonché le *Smart Grids*, reti intelligenti che coniugano l'utilizzo di tecnologie tradizionali a soluzioni digitali innovative per migliorare la gestione del sistema di distribuzione e del controllo di rete elettrica.

Una delle più immediate applicazioni nella integrazione in rete delle energie rinnovabili, per il raggiungimento degli obiettivi ambientali fissati dalla Comunità Europea.

---

Nel panorama energetico nazionale, gli impianti di cogenerazione giocano un ruolo significativo e coprono circa il 30% di tutta la generazione elettrica da combustibili fossili.

La potenza media degli impianti di cogenerazione è di circa 10 MW<sub>elettrici</sub>.

Le tipologie di impianti di cogenerazione:

- basati su motori a combustione interna, con potenza media intorno a 1 MW<sub>elettrico</sub>;
- impianti a turbogas a recupero semplice e cicli a vapore a contropressione per esigenze di 5-10 MW<sub>elettrici</sub>;
- cicli a vapore a condensazione/spillamento;
- grandi cicli combinati.

Anche per le taglie di potenza, gli impianti di cogenerazione sono specialmente degli ambienti industriali; il calore generato nel ciclo cogenerativo (a volte anche impianti di trigenerazione, quando possono realizzare anche raffrescamento) viene direttamente sfruttato all'interno dei siti produttivi, alle reti di linea, per la distribuzione di vapore o di acqua calda. Solo in misura minore, gli impianti di cogenerazione sono collegati alle reti cittadine, per mettere a disposizione l'energia termica nel teleriscaldamento.

Molto più contenuto è il contributo degli impianti di cogenerazione di piccola scala, definendo tali quelli con apporti di potenza al di sotto dei 500 KW<sub>elettrici</sub>. La direttiva Europea 2004/8/EC sulla cogenerazione, in particolare, definisce un sistema micro cogenerativo come quello avente potenza elettrica inferiore ai 50 kW ed esistono soluzioni di micro generazione a livello domestico costituite da unità di circa 4 kW, per ciascun singolo appartamento che, in particolare, devono essere in grado di soddisfare sia il fabbisogno di base della unità familiare che quello di picco e che perciò, come nella modalità operativa propria di tutti gli impianti cogenerativi, possono cedere eventuali eccessi energetici alla rete nazionale o prelevare dalla stessa nelle condizioni di maggior bisogno.

I principali benefici che provengono dall'uso di sistemi di micro cogenerazione consistono in :

- ✓ riduzione di emissioni di anidride carbonica;

- 
- ✓ riduzione delle perdite di trasmissione e distribuzione della rete;
  - ✓ incremento della sicurezza, della differenziazione e della flessibilità della fornitura di energia elettrica;
  - ✓ massimizzazione dei benefici connessi alla liberalizzazione del mercato dell'energia, in particolare per uso domestico, nonché l'utilizzo ottimale delle fonti disponibili e delle energia termica o elettrica prodotte.

## **1. Impianti di microgenerazione distribuita: gli elementi sorgente**

Le microturbine a gas, accanto ai motori a combustione interna, costituiscono le “*strutture sorgenti*” degli impianti di micro generazione distribuita.

La scelta di una microturbina a gas è rafforzata dalle caratteristiche di

- ✓ tecnologia compatta e semplice;
- ✓ elevata robustezza per esercire anche in ambienti difficili;
- ✓ minore rumorosità rispetto ad un mci;
- ✓ emissioni ridotte;
- ✓ efficienza di recupero termico che non sminuisce le prestazioni elettriche del sistema: la potenza termica generata può, in base alle esigenze, essere variata tra il suo massimo e zero senza condizionare il rendimento elettrico quando si generi energia elettrica;
- ✓ adattabilità alla alimentazione con combustibili di diversa natura.

Per il combustibile di alimento, il gas naturale copre per il 70% circa delle esigenze elettriche e di climatizzazione (fonte ATIG), ed è considerato il combustibile di riferimento per la generazione elettrica e per gli utilizzi residenziali e terziari ma, specie negli ultimi anni, gli studi sono stati concentrati sulla possibilità di alimentare tali sistemi con combustibili a bassi poteri calorifici, come quelli ottenuti dai processi di trasformazione delle *biomasse*, i *biogas*, i *syngas* e i *pirogas*, e comprendere le problematiche connesse alla loro combustione in impianti pensati per bruciare gas naturale e, di conseguenza, alle eventuali modifiche da apportare ai combustori. I *syngas* e i *pirogas*, infatti, hanno un potere calorifero che è circa



---

un terzo di quello del gas naturale. Ciò produce, oltre alla necessità di apportare modifiche alla geometria del combustore, problemi relativi alla stabilità di fiamma e interazioni particolari tra combustore e palettatura della turbina. Quando bruciano i combustibili a basso potere calorifero, la fiamma ha infatti la tendenza ad attaccarsi alle pareti del bruciatore e questa condizione può essere evitata ottimizzando opportunamente il bruciatore. Nella combustione del *syngas*, elevati valori del rapporto combustibile/aria incidono favorendo notevolmente il problema del deposito-erosione-corrosione da parte dei gas caldi, perché tali combustibili sono caratterizzati dall'avere una bassa percentuale di impurità e quindi incidono in maggior misura sul rischio di corrosione a caldo delle palettature delle turbine. La necessità di regolazione della portata di combustibile, in funzione del valore del potere calorifico del combustibile, può comportare differenze significative tra la portata di massa d'aria elaborata dal compressore e la portata di gas elaborata dalla turbina. Tale differenza, è tanto più consistente quanto minore è il potere calorifico del combustibile utilizzato, in quanto, per raggiungere la stessa potenza termica del caso di alimentazione a solo metano, è necessario introdurre in camera di combustione una maggiore quantità di *syngas*. L'utilizzo di combustibili di natura e di composizione diverse dal gas naturale comporta inoltre delle significative variazioni delle condizioni operative dei combustori che danno origine ad una serie di problematiche di combustione come il blow-out; il flash-back; l'instabilità della combustione e l'autoignizione. Questi fenomeni, oggetto di studio per combustibili convenzionali, necessitano di indagini più approfondite per quanto riguarda i combustibili a basso potere calorifico.

Per la corretta progettazione di combustori alimentati con combustibili a basso potere calorifico, è importante considerare aspetti quali:

- ✓ la presenza di elevate percentuali di idrogeno nel combustibile, nella combustione con fiamma premiscelata, che comporta una consistente diminuzione della velocità critica, associata al manifestarsi del fenomeno del flashback. Per questo motivo, i combustori sono preferibilmente progettati per fiamme di tipo diffusivo;
- ✓ i minori valori di temperatura raggiunti in camera di combustione comportano sia una diminuzione dell'efficienza che la formazione di NO; quindi è necessario che i combustori vengano progettati trovando il giusto compromesso fra queste due caratteristiche;

- 
- ✓ la maggiore percentuale di  $N_2$  contenuta in questi combustibili e il fatto che in alcuni di essi vi sia la presenza di ammoniaca richiede una particolare attenzione alla formazione dei Fuel -NO.

Questo studio tratta un aspetto particolare di questa ampia problematica, concentrandosi su una osservazione di carattere simulativo delle fenomenologie di combustione possibili nella camera di combustione di una microturbina a gas da 100 kWe, in condizioni di lean premixed combustion, in particolare relativamente alla zona pilota, osservandone la cinetica attraverso il codice di calcolo Chemkin 3.7 con un modello a parziale perfetta miscelazione e a fluidodinamica imposta (PaSR) e studiando il comportamento fluidodinamico con il codice Fluent 12.1 attraverso il modello a fiamme laminari infinitamente sottili, al variare dei combustibili di alimentazione passando dal gas naturale ai combustibili da fonti rinnovabili, quindi gassificati di biomassa, di rifiuti solidi urbani e biogas.

Il modello laminar flamelet, è scelto perché riproduce l'ambiente fluidodinamico ottimale di formazione degli NOx. Lo scopo complessivo della indagine, è la ricerca, per il sistema analizzato, di tutte le possibili azioni preventive di combustione performante a bassa emissione, specie per gli NOx.

# Capitolo 1

## Le microturbine a gas

Lo studio sviluppato, riguarda il comportamento alla combustione in condizioni lean premixed in microturbine da 100 kWe, e esistono due case produttive delle stesse: la Turbec T100 CHP e la Elliot Energy Sistem.

### 1. Ciclo termodinamico

Le microturbine a gas, come le più grandi turbine, operano secondo il ciclo termodinamico conosciuto come ciclo Brayton.

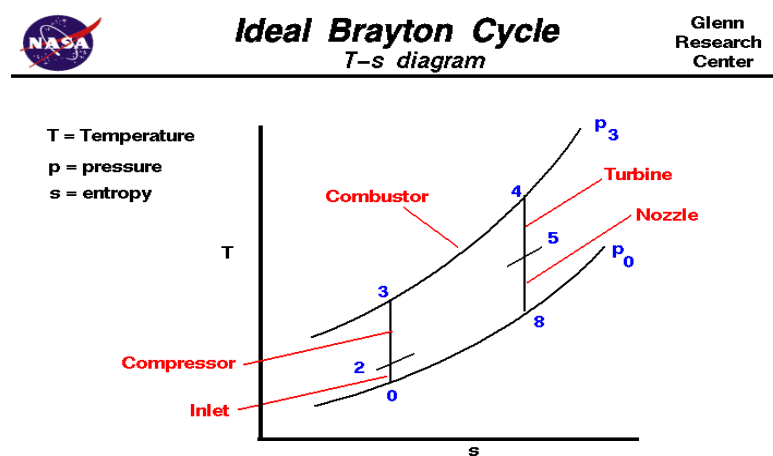


Figura 1: Ciclo Brayton di impianto con TG, senza rigenerazione

I parametri termodinamici caratteristici di una microturbina a gas sono però molto più contenuti, se paragonati agli impianti di grossa taglia.

Un compressore monostadio radiale comprime l'aria fino alla massima pressione; i rapporti di compressione tipici sono tra 3 e 9. L'aria compressa, quindi calda per effetto del lavoro di pressione subito, viene inviata al combustore direttamente oppure dopo essere passata in uno scambiatore di preriscaldamento. Il ciclo corrispondente è pertanto un ciclo a turbogas semplice o a rigenerazione, diversi per valori del

---

rendimento e per numero di elementi necessari per la realizzazione del ciclo stesso. Il ciclo a rigenerazione, in particolare, presenta un maggior rendimento perché i fluidi in uscita sono a più bassa temperatura e si compone di un elemento in più che è, appunto, il rigeneratore; è magari meno "compatto" e più costoso. Un significativo incremento del rendimento delle microturbine a gas si può ottenere solo incrementando la temperatura in ingresso della turbina.

Tali macchine vengono progettate per utilizzare componenti metallici senza sistemi di raffreddamento, quindi temperature di funzionamento più alte comportano un ciclo di vita di macchina più breve perché incidono negativamente sulla stabilità strutturale dei materiali. Pertanto, miglioramenti nel rendimento delle microturbine a gas possono solo essere realizzati attraverso l'utilizzo di componenti costruiti con acciai speciali e materiali ceramici resistenti ad alte temperature.

Il gran numero delle microturbine a gas presenti sul mercato, presentano una taglia variabile tra i 50-500 KW e rendimenti tra il 15-20% per un ciclo semplice; dal 20 al 30% per un ciclo a rigenerazione. Alcuni anni fa sono terminati in Giappone i programmi di ricerca e sviluppo di microturbine a gas costruite con materiali ceramici di taglie rispettivamente di 300 e 100 kW elettrici e con rendimenti del 42%.

E' per effetto della reazione chimica che si sviluppa nel combustore, che il fluido di processo raggiunge le più alte temperature, studiate e valutate in funzione anche dei materiali di macchina, per rispettarne la durata. Considerate le taglie di macchina, le temperature in ingresso variano tra gli 850 ai 1050 °C per macchine a derivazione aeronautica e fino ai 1250 °C per le piccole turbine a gas costruite utilizzando materiali ceramici. E' molto importante considerare il parametro geometrico nelle osservazioni di percorso termico dei fluidi di lavoro e nelle scelte di ciclo.

## **2. Aspetti generali**

Le turbine a gas di piccola taglia, presentano delle efficienze minori rispetto a quelle di grossa taglia, sia per le dimensioni delle palettature che per le difficoltà tecnologiche connesse ad una realizzazione accurata dei componenti meccanici della macchina.

I principali componenti strutturali:

- ✓ un turbocompressore : un complesso di un compressore centrifugo e una turbina radiale centripeta, che lavora a velocità compresa tra i 40000 e i 100000 giri al minuto;

- 
- ✓ un rigeneratore, che recupera l'energia termica dei gas di scarico, favorendo l'incremento dell'efficienza globale di macchina;
  - ✓ il combustore, che converte l'energia termica sviluppata dalla combustione , in energia meccanica;
  - ✓ un sistema di produzione di energia elettrica , quindi un generatore, che converta l'energia meccanica di rotazione in energia elettrica.

Dopo essere stata compressa, l'aria, calda per effetto del lavoro di pressione subito, viene inviata al combustore. Gli studi di sviluppo e di progetto di un combustore, accanto valutazioni e scelte di efficienza e di affidabilità, sono orientati alla realizzazione di sistemi caratterizzati soprattutto da condizioni di facile accensione; alta efficienza di combustione e di minima formazione di gas inquinanti, specie, attualmente, gli ossidi di azoto e diverse sono le strategie adoperate, che possono essere sia indirizzate su scelte operative che su fattori costruttivi.

Ad un combustore di una turbina a gas convenzionale, si richiede:

- ✓ Elevata efficienza di combustione
- ✓ Accensione affidabile e morbida, indipendentemente dalle condizioni ambientali
- ✓ Assenza di impulsi di pressione e di altri aspetti di instabilità
- ✓ Perdite di pressione pressoché assenti
- ✓ Temperatura in uscita distribuita uniformemente perché eserciti una azione di "pareggio" sull'avvitamento delle pale;
- ✓ Contenimento delle emissioni;
- ✓ Costi contenuti e manutenzione semplice;
- ✓ Compattezza costruttiva (per forma e dimensione);
- ✓ Durata (Resistenza al tempo);
- ✓ Versatilità di utilizzo di diversi tipi di combustibile

Nei combustori tradizionali, dove la combustione è tipo diffusivo, si agisce mediante iniezione di vapor d'acqua per ridurre di 100-200 gradi i picchi termici raggiunti, allo scopo di preservare la struttura della camera di combustione ma questa tecnica influisce negativamente sulle emissioni di monossido di carbonio, che tendono ad aumentare.

---

Le strategie di modifica strutturale sulla macchina, sono volte in maniera attualmente piuttosto consolidata alla applicazione di sistemi catalitici di riduzione degli NOx ; quelle di modifica delle condizioni operative, considerano soluzioni di combustione innovativa, pensate per minimizzare le emissioni di NOx come di CO. Esistono camere di combustione a geometria variabile, che consentono di minimizzare la formazione di polveri sottili e di ossidi di azoto basandosi sull'idea di modulare la percentuale di aria entrante nella zona di combustione primaria e di lavorare sia ad elevate portate di aria che ad alte pressioni. La "*staged combustion*" prosegue utilizzando zone separate di combustione. Essa, avviene ottimizzando le prestazioni di combustione in ciascuna zona perché, per ciascuna, viene stabilito una alimentazione propria, con fissato rapporto di alimentazione (aria-combustibile).

In un combustore catalitico, la soluzione di riduzione delle emissioni degli NOx è garantita sia dalle condizioni di alimentazione (si stabilisce un rapporto di equivalenza piccolo), sia dalla azione del catalizzatore. Una miscela povera, è già di proprio fuori dai limiti di infiammabilità. La temperatura è pertanto molto bassa e così la formazione degli NOx.

Quando le dimensioni dei combustori diventano particolarmente ridotte (ordine dei millimetri), i problemi associati diventano maggiori; prima fra tutti, la questione della sostenibilità della fiamma, per l'assenza di "distanza di quenching ", cioè di quella minima altezza opportuna per la stabilità della fiamma: si hanno maggiori perdite di calore perché a parità di volume ci sono più superfici di scambio e il flusso di fiamma diventa di tipo laminare e non più turbolento, incidendo sulla corretta miscelazione gas/combustibili e quindi sulla efficacia di combustione che risulta ridotta. Un elevato scambio termico fra compressore e turbina incide producendo una riduzione importante sul rendimento globale della microturbina a gas. L'ambito di ricerca della micromeccanica applicata al silicio si è indirizzato nello sviluppo e nella realizzazione di sistemi di combustione molto piccoli e compatti, di ordine di dimensione di qualche (pochi) millimetro . Un recente programma di sviluppo presso il M.I.T. , è indirizzato nello sviluppo di una ultra microturbina a gas della densità di potenza di circa  $2000 \text{ MW/m}^3$  , che produce una potenza di circa 10-50 W in un volume complessivo di un centimetro cubo, in silicio, organizzata in 6 strati; ciascuno strato sovrapposto, costituisce un microcomponente e al prototipo, occorrono solo 16 gr/hr di combustibile per funzionare alle temperature che si raggiungono al suo interno, tra l'altro molto maggiori delle temperature solitamente raggiunte dalle turbine a gas di taglia industriale. La temperatura di ingresso in turbina è, infatti, di circa 1600K.

Nella fase di progetto di un combustore per ultra microturbina a gas, il problema più delicato da risolvere è nel contenimento del calore trasferito dalla camera di combustione alle più prossime componenti e una soluzione possibile per le prestazioni sullo scambio termico potrebbe essere anche in tal caso la realizzazione di un combustore a camere separate.

**Tabella 1: Confronto combustore tradizionale e microcombustore**

	Combustori convenzionali	Micro combustori
<b>Lunghezza</b>	0.2 m	0.001 m
<b>Volume</b>	0.073 m <sup>3</sup>	6.6*10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup>
<b>Area della sezione trasversale</b>	0.36 m <sup>2</sup>	5*10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup>
<b>Pressione di ingresso complessiva</b>	37.5 atm	4 atm
<b>Temperatura di ingresso complessiva</b>	870 K	500K
<b>Flusso di massa</b>	140 kg/s	1.8*10 <sup>-4</sup> kg/s
<b>Tempo di residenza</b>	~ 7 msec	~ 0.5 msec
<b>Efficienza</b>	> 99%	> 90%
<b>Rapporto di pressione</b>	> 0.95	> 0.95
<b>Temperatura in uscita</b>	1800 K	1600 K
<b>Densità di potenza</b>	1960 MW/ m <sup>3</sup>	3000 MW/ m <sup>3</sup>
Da notare che il tempo di residenza viene calcolato utilizzando il valore di pressione in ingresso e di temperatura media di flusso di circa 1000 K		

### 3. Previsioni di sviluppo

I punti di miglioramento desiderati per una prossima generazione di microturbine si richiedono da concentrare in:

- ✓ Ottenimento di rendimenti globali confrontabili con quelli dei motori a combustione interna
- ✓ Costi contenuti della macchina di 500 US\$/kW
- ✓ Emissioni di NO<sub>x</sub> dell'ordine di cifra unitaria- one digit, ben inferiori alle 10 ppm
- ✓ Stabilità di funzionamento e quindi un numero opportuno di anni di funzionamento prima di eventuali revisioni
- ✓ Flessibilità per quanto riguarda l'utilizzo di diversi combustibili

---

Per problemi evidenti di tutela dell'ambiente, i sistemi produttivi che funzionano sul meccanismo di combustione hanno dei vincoli fortemente limitanti per quanto riguarda i valori delle emissioni prodotte. Le principali soluzioni di contenimento di consumi e di emissioni:

- ✓ Miglioramento della efficienza dei sistemi di produzione energetica ( attraverso il miglioramento dei rendimenti e l'adozione della cogenerazione)
- ✓ Decarbonizzazione del combustibile
- ✓ Utilizzo di combustibili alternativi

La strada meno valida è quella della *decarbonizzazione* del combustibile per diversi motivi: il contributo energetico del carbonio di un combustibile non è da sprecare e i consistenti costi di impianto aggiuntivo di reforming da , eventualmente, accoppiare al sistema sono ingenti, senza contare che il processo di eliminazione del carbonio comporta la produzione di una notevole quantità di CO<sub>2</sub>.

E' specialmente sullo sviluppo di tecnologie in grado di ridurre drasticamente le emissioni di ossidi di azoto (al di sotto delle 10 ppm) che si concentra attualmente l'attenzione.

#### **4. Le emissioni normate in una combustione**

I prodotti di una combustione sono legati alla composizione della alimentazione e alle condizioni operative definite. Accanto ai prodotti di combustione completa, costituiti da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, prodotti di ossidazione parziale e una serie di sottoprodotti: alcoli, aldeidi, chetoni e anche molte specie indesiderate, tossiche per la salute umana e per l'ambiente, i cui limiti di emissione sono opportunamente normati e la normativa in materia è in continua evoluzione. Dai fumi di una combustione, specie quali: il monossido di azoto; gli ossidi di zolfo; l'acido cloridrico; il particolato; i metalli pesanti e gli ossidi di azoto sono quelle che, ciascuna per una specificità, apportano un effetto dannoso e, in una valutazione economica, si dice producono "*esternalità negative*".

**Il monossido di carbonio CO** : principale prodotto di una combustione incompleta; una misurazione dello stesso può fornire indicazione della completezza di una combustione, anzi esso può essere usato come tracciante per quantificare l'ammontare relativo del carico inquinante prodotto da una combustione ed



---

esistono delle relazioni empiriche per effettuarne la stima. Partendo da carbonio e ossigeno, nelle condizioni opportune, l'equilibrio di reazione è spinto verso formazione del monossido di carbonio al crescere della temperatura di reazione e del tenore di ossigeno, a meno che non si abbiano specie reattive come OH, H, H<sub>2</sub>O e zone di combustione in cui sussista una carenza di ossigeno. Il monossido di carbonio, se respirato da un organismo umano, agisce da antagonista dell'ossigeno legandosi all'emoglobina del sangue e viene trasportato dal flusso sanguigno nei tessuti e negli organi, producendo, a seconda delle dosi assorbite e dei tempi di esposizione, avvelenamento progressivo fino alla morte.

**Gli ossidi di zolfo SO<sub>x</sub>:** Nella carica idrocarburica, è presente in modo naturale un quantitativo variabile, legato alla origine del combustibile, di zolfo. Pur applicando processi di desolforazione al combustibile grezzo, una parte di zolfo resta nella miscela. Se non sotto forma di solfati, stabili e poco volatili, le quantità di zolfo residue vanno alla miscela di combustione e poi nei fumi, come ossidi di zolfo SO<sub>x</sub>, che possono essere specialmente SO<sub>2</sub> e, in quantità minore, SO<sub>3</sub>. Essi sono fortemente dannosi, non da ultimo perché, per reazione con il vapore acqueo naturalmente presente nella atmosfera, quando liberi nell'ambiente favoriscono la formazione di vapori di acido solforico.

**Acido cloridrico HCl:** questo acido gassoso, fortemente corrosivo ed irritante, si produce in relazione alle concentrazioni di cloro organico eventualmente presente nella carica alimentata.

**Il particolato PM<sub>x</sub> :** residuo di combustione di dimensioni dell'ordine del micron e di aspetto granulometrico, si compone di una parte volatile e di una parte che resta solida per il raggiungimento delle elevate temperature di reazione. Le polveri residue di combustione, si formano da un seguito di reazioni di vaporizzazioni e condensazioni di parte di carica e fumi di combustione, considerando l'intervallo delle temperature nella camera di combustione che varia tra i 1000°C e i 180°C. Ciò comporta la formazione di residui solidi caratterizzati da elevato rapporto superficie/volume. Per determinare la quantità esatta, la distribuzione granulometrica e la composizione del particolato ottenibile da una certa carica, occorrono delle tecniche analitiche molto complesse, dai lunghi tempi di applicazione e strumentazioni specifiche e costose, quindi è necessario valutarne l'effettiva necessità, a seconda del costo della camera di combustione. Il carico emissivo di polveri è più consistente se la carica proviene da gassificati di rifiuti solidi urbani, scarti

---

industriali di cartarie o di produzioni plastiche o di legno o fanghi di depurazione; scarti da industrie del vetro, della ceramica, manufatti metallici e, in generale, tutte le specie assimilabili a monoliti non ne comportano una variazione significativa. Le parti più tossiche nei PM<sub>x</sub> sono le specie volatili e la parte da metalli pesanti o loro sali e specialmente As, Pb, Cd, che sono anche più piccole per dimensione e più difficilmente trattenuti dai sistemi di abbattimento appositi (filtri a maniche). Le dimensioni tipiche: PM 2.5 - 10 µm.

## 5. Gli ossidi di azoto: meccanismi cinetici di formazione

**Ossidi di azoto NO<sub>x</sub>.** La formazione degli NO<sub>x</sub> è intrinseca al fenomeno della combustione quando si utilizzi aria come comburente ed è in genere favorita, come la produzione del CO, quando si abbia alta temperatura e eccesso di aria o di ossigeno. Gli NO<sub>x</sub>, sono per circa il 90% costituiti da monossido di azoto. La loro produzione, è da ricondurre a due processi principali: ossidazione termica dell'azoto e ossidazione dell'azoto organico. Una possibile scelta è proprio nell'utilizzo del combustore lean premixed che preventivamente, agendo in condizioni di miscela magra, fissa vincoli di produzione degli NO<sub>x</sub>. Lo studio condotto ha anche confrontato le produzioni relative di NO<sub>x</sub> al variare dei gas combustibili.

**NO<sub>x</sub> termici :** si formano per reazione diretta tra ossigeno e azoto e sono costituiti specialmente da NO ed in misura minore da NO<sub>2</sub> quando la temperatura superi i 1100°C. Il valore della temperatura è una indicazione sensibile dell'ordine di grandezza dell'energia che serve a rompere i legami delle molecole di O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. La reazione è favorita in condizioni di eccesso di ossigeno e per tempi di permanenza lunghi nella zona di alta temperatura; un metodo per contenerne la conversione è tenere la temperatura opportunamente bassa, perciò magari applicare un riciclo, alla zona di combustione, dei fumi opportunamente raffreddati.

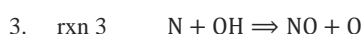
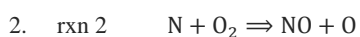
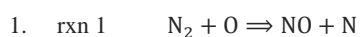
**NO<sub>x</sub> organici o da combustibile:** sono il prodotto di reazione tra i composti organici azotati contenuti negli idrocarburi pesanti e l'ossigeno dell'aria, in condizioni di combustione con aria in eccesso e lunga permanenza del flusso reagente nella zona di fiamma, ad una temperatura di oltre 1000°C. La carica alimentata deve essere gasolio, carbone o comunque un idrocarburo pesante, di struttura tale da contenere nella composizione dell'azoto (che per questo viene definito azoto organico). In casi simili, poiché l'energia di legame N:C è molto inferiore che quella che serve per rompere i legami covalenti delle molecole di N<sub>2</sub> e

---

di O<sub>2</sub> dell'aria, che producono NO<sub>x</sub> per via diretta, accade che l'ossidazione dell'azoto organico sia favorita rispetto a quello ottenuto per via termica. Non si producono NO<sub>x</sub> termici quando il combustibile è un gas, quindi metano o altri gas leggeri. Si è partiti dalle conclusioni di Novosselov [Ref: Novosselov I, Malte Philip C, Development and application of an eight-step global mechanism for CFD and CRN simulations of lean premixed combustors, ASME Turbo Expo 2007, GT 2007-27990; Nicol D. G, Malte P. C., Development of Five Step Global Methane Oxidation-NO formation Mechanism for Lean Premixed Gas Turbine Combustion; ASME 1999, Transaction of ASME, Vol 121 pag 272-280] per l'osservazione della formazione degli NO<sub>x</sub>. Le specie coinvolte: CH; N<sub>2</sub>O; NNH; O; H.

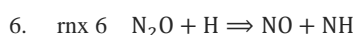
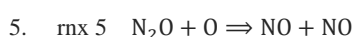
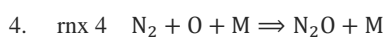
Le reazioni e i meccanismi :

### MECCANISMO DI ZELDOVICH



con velocità di reazione:  $\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1[N_2][O]$

### MECCANISMO DELL'OSSIDO NITROSO

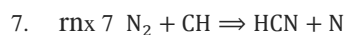


ipotizzando:

- ossidazione quantitativa di HCN ed N a NO, in condizioni di combustione premiscelata di miscela magra;
- che N reagisca secondo le reazioni rxn 2 ed rxn 3;
- che la velocità di reazione sia:  $\frac{d[NO]}{dt} = 2k_7[N_2][CH]$

---

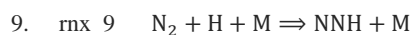
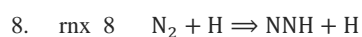
## MECCANISMO DELL'NO PROMPT



ipotizzando:

- a. in condizioni di combustione premiscelata di miscela magra, NO converta quantitativamente ad NH;
- b. non sono riportate per semplicità molte reazioni di riconversione dell' $\text{N}_2\text{O}$  ad  $\text{N}_2$  ;
- c. la velocità di reazione utilizzata:  $\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_5[\text{N}_2\text{O}][\text{O}] + 2k_6[\text{N}_2\text{O}][\text{H}]$  .

## MECCANISMO DELL'NNH



ipotizzando:

- d. sia quantitativa l'ossidazione di NH a NO in condizioni di combustione premiscelata di miscela magra;
- e. si trascura di riportare per semplicità molte reazioni di riconversione dell' NNH ad NO ;
- f. si ricorda che la velocità di reazione dell' NO non include la reazione 11 per una questione di chimismo della specie NNH ;
- g. la velocità di reazione sia  $\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_{10}[\text{NNH}][\text{O}]$

Sarà ossido di azoto di fiamma, quello proveniente da i meccanismi (1); (2); (4).

Ossido di azoto di post fiamma, dalle reazioni rxn6 e rxn1.

---

## Capitolo 2

### I combustibili gassosi utilizzati

#### 1. Il gas naturale

La miscela gassosa denominata "*gas naturale*", reperibile in natura allo stato fossile insieme a petrolio o carbone o anche da solo, in giacimenti, è composta essenzialmente da idrocarburi gassosi a basso peso molecolare e quindi soprattutto metano ma anche etano, propano, butano in percentuali variabili e da piccole percentuali di gas diversi dagli idrocarburi, quali anidride carbonica CO<sub>2</sub>; azoto; tracce di ossigeno; gas nobili ma anche tracce di solfuro di idrogeno e di mercurio, estremamente velenosi, che vengono sempre rimossi accuratamente prima di qualunque utilizzo del gas. Dati ENI del 2010, ne stimano le riserve mondiali per 190.878 miliardi di metri cubi, distribuiti come segue per produzione: Russia 19,3% Iran 4,5% Qatar 4,0% Arabia Saudita 2,5% USA 18,6% Algeria 2,7% Canada 4,9% Cina 3,0% Indonesia 2,8% Norvegia 3,4% Resto del mondo 34,4%.

La combustione di un metro cubo di gas naturale di tipo commerciale, sviluppa una energia di circa 38 MJ (10,6 kWh).

I poteri caloriferi della stessa sono i seguenti:

- ✓ HHV : 13 284 kcal/kg (39,9 MJ/Nm<sup>3</sup>) - 9530 kcal/Nm<sup>3</sup>.
- ✓ LHV : 11 946 kcal/kg (39,9 MJ/Nm<sup>3</sup>) - 8570 kcal/Nm<sup>3</sup>.

Tali valori sono legati alla composizione chimica del gas, che cambia nel corso di un anno perché essa si origina convogliando diverse correnti estratte, di composizione ed provenienza differente, ad uno stesso elemento di distribuzione. Il principale problema associato all'utilizzo di gas naturale come fonte energetica, oltre che nella reperibilità e nella abbondanza relativa delle riserve di esso, è nel trasporto. Il gas naturale fluisce attraverso gasdotti internazionali e un limite significativo associato a tale soluzione è il non

---

permettere l'attraversamento di oceani. Questo problema viene superato utilizzando navi metaniere, a bordo delle quali il gas viene immagazzinato previa liquefazione per compressione.

Un problema ulteriore, è legato ai blocchi delle forniture che sorgono quando si stabiliscono giochi di forza per questioni politiche tra i paesi fornitori e quelli utilizzatori o anche tra stati attraversati dai gasdotti. Gli utilizzi di gas naturale sono molteplici.

✓ ***Per la produzione di energia elettrica.***

Nei cicli convenzionali, esso alimenta bruciatori che producono vapore destinato ad azionare turbine; nelle centrali "turbogas" viene direttamente bruciato nelle camere di combustione delle turbine a combustione interna; nelle più efficienti centrali termoelettriche a ciclo combinato, si collegano gli effetti di una turbina a gas - primo stadio - con una a vapore - secondo stadio- la cui caldaia è alimentata dai gas combusti in uscita dalla turbina a gas. Il calore ulteriormente residuo può ancora essere utilizzato, ad esempio, per soluzioni di teleriscaldamento o, più raramente, in condizioni di produzione combinata di elettricità e calore - cogenerazione - e per la refrigerazione. La temperatura limite che può raggiungere in alcuni usi industriali è di 1000°C.

✓ ***Per uso domestico.***

Per cucinare; per riscaldare acqua sanitaria; per il riscaldamento e il condizionamento degli edifici.

✓ ***Per l'autotrazione***

In Italia, a partire dagli anni trenta, il regime politico autarchico spingeva la ricerca nella sperimentazione di carburanti alternativi e ne fu fatto un primo utilizzo.

**Tabella1: Principali produttori di gas naturale (espresso in km<sup>3</sup> nel 2010).**

**NB: 1 km<sup>3</sup>=1.000.000.000 m<sup>3</sup>. dati ENI**

<b>Produttore</b>	<b>Riserve</b>	<b>Produzione annua</b>	<b>Vita media riserve (anni)</b>
<b>Russia</b>	46.000	624,61	74
<b>Iran</b>	29.610	146,41	202
<b>Qatar</b>	25.267	127,97	198
<b>Arabia Saudita</b>	8.287	79,77	99
<b>Emirati Arabi Uniti</b>	6.504	51,09	119
<b>Stati Uniti</b>	7.721	600,15	13
<b>Nigeria</b>	5.338	32,06	243
<b>Algeria</b>	4.504	86,58	52
<b>Venezuela</b>	5.327	24,50	214
<b>Norvegia</b>	2.485	108,73	26
<b>Turkmenistan</b>	8.340	43,17	193
<b>Indonesia</b>	2.960	91,47	32
<b>Australia</b>	3.225	51,39	63
<b>Malesia</b>	2.362	64,26	37
<b>Kazakistan</b>	1.950	28,38	69
<b>Uzbekistan</b>	1.682	62,83	27
<b>Cina</b>	2.751	96,60	28
<b>Egitto</b>	2.883	60,06	36
<b>Canada</b>	1.685	157,66	11

Molti Paesi, però, ne importano:

**Tabella 2: Principali importatori di gas naturale (miliardi di m<sup>3</sup> nel 2010) dati ENI**

<b>Importatore</b>	<b>Totale</b>	<b>Principali esportatori</b>							
		Canada	Russia	Algeria	Norvegia	Paesi Bassi	Indonesia	Malesia	Australia
Stati Uniti	106,59	92,24							
Germania	89,39		32,07		30,08	22,40			
Giappone	85,90						17,25	16,79	15,87
Italia	69,28		22,92	22,71	4,81	7,21			

---

## 2. Gas da biomasse

La biomassa è la forma più complessa di accumulo di energia solare. Attraverso il processo di fotosintesi, l'anidride carbonica presente nella atmosfera viene trasformata e fissata nella struttura delle piante, trasformandosi in nuova materia cellulare.

Le biomasse comprendono vari materiali di origine biologica tra cui:

- ✓ legna da ardere
- ✓ scarti agricoli e forestali
- ✓ scarti della industria agroalimentare
- ✓ reflui di allevamenti
- ✓ rifiuti urbani
- ✓ coltivazioni apposite

Le biomasse di origine vegetale, sono costituite da prodotti abbastanza omogenei per composizione: polisaccaridi (zuccheri, amido, cellulosa, emicellulosa) per il 75%; poi un 20% di lignina, il 5% da grassi, proteine e componenti "minori" come vitamine, essenze aromatiche, coloranti, esaltatori di sapidità, terpeni. Le biomasse industriali, come il petrolio, hanno invece una composizione più complessa e variabile a seconda che provengano da alberi, arbusti, granaglie, paglia, fieno, sterpaglie. Esse possono essere considerate risorse rinnovabili purché, nel caso originate da colture apposite, vengano impiegate ad un ritmo inferiore alla capacità di rinnovamento biologico, consentendo la naturale ricrescita. Per loro stessa natura, esse sono una fonte energetica a impatto zero perché l'anidride carbonica emessa dalla loro combustione risulta proveniente da assorbimento attraverso la fotosintesi. E' molto importante distinguere tra energia da biomassa e termodistruzione dei rifiuti. Le biomasse sono esclusivamente scarti di origine vegetale, i rifiuti sono scarti provenienti da attività umane. Il contributo da biomassa al bilancio energetico mondiale è per circa il 10% (approssimativamente 1,5 TW) ma il loro impiego è piuttosto disomogeneo e dipendente per



una parte dal grado di sviluppo del paese: forniscono circa il 40% dell'approvvigionamento energetico primario in Africa (anche soddisfare le esigenze domestiche) ma supportano solo per un 3-4% il fabbisogno energetico dei paesi industrializzati dove sono impiegate soprattutto nella generazione di energia elettrica e per produrre biocarburanti.

Tipologie di biomasse	Potere calorifico (kcal/kg sost. secca)
ramaglie cedue di valore	4.100
ramaglie cedui dolci	4.000
altri cedui: tutta la produzione	4.000
scarti da fustaie resinose	4.200
scarti da fustaie latifoglie	4.100
residui tagli fustaie varie	4.100
ripulitura cesse linee elettriche	4.200
cure forestali castagneti	4.000
materiale risulta vigneti	4.300
materiale risulta oliveti	4.200
materiale risulta frutteti	4.300
materiale risulta vivaì	4.300
recupero paglia	3.950
biorifiuti-potature	3.950
biorifiuti-erba fresca	575
biorifiuti foglie secche	4.337
scarti lavorazione legno	4.100
<b>Dati di confronto</b>	
rifiuti solidi urbani	2.500
carbone	7.400
petrolio greggio	10.000
gas naturale	8.250

**Figura 2: Poteri calorifici i biomasse su base secca**

Possono alimentare da sole o supportando una carica di origine fossile le caldaie di un ciclo a vapore Rankine, servendo impianti elettici dell'ordine di 1÷3 MW. Per un problema di impatto ambientale, è necessario che alimentino centrali di piccole dimensioni e siano sfruttati il più possibile approvvigionamenti o colture localizzate in prossimità degli impianti, per non comportare l'utilizzo di mezzi di trasporto (grossi camion) che graverebbero per costi e inquinamento.

I principali utilizzi dei prodotti da trasformazione di biomasse sono:

- ✓ Per ottenere **energia termica** in maniera diretta da sfruttare per il riscaldamento domestico o per necessità industriali;

- 
- ✓ Per ottenere *energia elettrica* dal vapore di processo o dal gas combustibile;
  - ✓ Per ottenere *biocombustibili*.

Una volta raccolta e determinatene le caratteristiche quali la percentuale di sostanza secca (s.s.), il contenuto percentuale di umidità (U), il rapporto Carbonio/Azoto (C/N) ed il potere calorifico inferiore (PC), si stabilisce a quale processo di conversione sottoporre la biomassa per avere la massima resa energetica. Quando solida essa spesso viene gassificata o pirolizzata. Per fermentazione alcolica degli zuccheri o per transesterificazione di oli vegetali, a partire da fonti vegetali, vengono invece prodotti i *biocarburanti*: bio etanolo e biodiesel.

I fumi prodotti bruciando una biomassa così come raccolta, sono molto più inquinanti di quelli di un combustibile fossile ed esigono trattamenti costosi. Si dicono comunemente *syngas* i gas da biomassa, ottenuti per pirolisi - processo anaerobico condotto ad alta temperatura che consente di ottenere un liquido idrocarburico avente una densità energetica circa 7 volte superiore alla biomassa di partenza, poi ulteriormente trattato per essere gassificato - o gassificazioni ad opera di anidride carbonica o ossigeno sono formati specialmente da CO e H<sub>2</sub> e percentuali variabili di altri idrocarburi a basso peso molecolare e anche inerti, a seconda dalla carica immessa e delle modalità con cui il processo di trasformazione viene condotto.

L'UE promuove l'utilizzazione delle biomasse (dir. 2009/28/CE) e in Europa il 3,6% dell'apporto di energia elettrica proviene da biomasse e tra i Paesi Europei è la Finlandia che ne avvale specialmente come sorgente energetica (12,1%), quindi la Danimarca (8,9%) , la Svezia (8,3%), l'Austria (7,7%), la Germania (5,7%), e i Paesi Bassi (5,4%) . L'Italia ricava la propria energia elettrica da biomasse per un 2,6% a la propria usa per il 2,6%, con un contributo di 3,02 GW alla potenza elettrica nazionale. A tal proposito, gli impianti di produzione di energia a biomasse sono economicamente sostenuti attraverso varie forme di incentivi: tariffa onnicomprensiva; certificati verdi; CIP 6 e ritiro dedicato.

---

### 3. Gas da rifiuti solidi urbani

Il problema della gestione rifiuti solidi urbani è molto complesso, sentito e urgente e dipende da una molteplicità di fattori di carattere ambientale, economico e demografico e anche geografico e in Campania, ad esempio, è da molto tempo una delle questioni più sentite. Le disposizioni del Decreto Ronchi (D. Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22) definiscono indicazioni di gestione virtuosa dei rifiuti solidi urbani e la tabella sottostante ne offre un prospetto. La metodologia di gestione dei rifiuti solidi urbani e anche di classificazione, a seconda della natura degli stessi, delle distinte modalità di trattamento e recupero è attualmente molto strutturata. Si definiscono RSU gli scarti prodotti da utenze domestiche e commerciali. Semplificando, per averne una sensibilità quantitativa: è stato calcolato che, ogni giorno, una famiglia italiana di 4 persone produce oltre 4 kg di rifiuti ed essi vanno a costituire un “mucchio” mediamente composto dal 43% di materiale putrescibile; il 22% di carta e cartone; 18% materiali vari (polveri); 7% vetro; 7% plastica; 3% metalli.

Già circa per il 40%, i rifiuti domestici possono essere separati in casa e indirizzati agli appositi raccoglitori di recupero: carta, vetro, plastica e alluminio e altri materiali recuperabili. Il 30%, che è frazione organica, si può destinare al compostaggio, per produrre concime biologico. La quantità residua, non immediatamente riutilizzabile, dovrebbe essere bruciata negli inceneritori o riqualificata, trasformandola per ricavarne energia.

L’energia liberata bruciando la frazione apposita negli inceneritori, si può riutilizzare per produrre vapore o acqua calda per teleriscaldamento o per produrre energia elettrica. Solo alla fine di tutto questo ciclo, i residui ridotti al minimo – ceneri- sono ormai inerti e vanno in discarica.




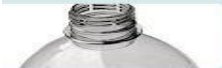








	<b>Educazione ambientale</b> Educazione ambientale
	<b>Come produrre meno rifiuti</b> Come produrre meno rifiuti
	<b>Venti mosse per aiutare l'ambiente</b> 20 mosse per aiutare l'ambiente
	<b>Come sono fatti i nostri rifiuti</b> I rifiuti sono tutte quelle sostanze e quegli oggetti che vengono scartati dall'uomo una volta utilizzati.
	<b>Una normale giornata nel rispetto della natura</b> Una normale giornata nel rispetto della natura
	<b>La raccolta differenziata</b> Cos'è e come funziona la raccolta differenziata
	<b>Come funziona una moderna discarica</b> Cos'è e come funziona una discarica
	<b>Come funziona un impianto di selezione</b> Impianto di selezione (o impianto di trattamento dei rifiuti)
	<b>Come funziona un inceneritore (termovalorizzatore)</b> Inceneritore per rifiuti (o termovalorizzatore)
	<b>Come produrre meno rifiuti</b> Ridurre i rifiuti, una sfida possibile.
	<b>Differenziare i rifiuti</b> L'importanza della raccolta differenziata
	<b>Alternative all'inceneritore</b> Le alternative possibili all' <u>inceneritore</u> .

Figura 3: Tabella trattamento RSU secondo D Lgs Ronchi

Esistono diverse modalità di trasformazione energetica dei RSU: gli inceneritori ma anche i forni a griglia, i forni rotanti, i forni a letto fluido per la gassificazione di essi.

**Figura 4: Flowchart trattamento tipo RSU**



Bruciando campioni opportunamente separati, compattati, liberati dal grosso delle impurità di rsu in una sorta di comparto adiabatico, un “vecchio forno”, diverso dai più moderni forni a scambio termico, che consentono l’estrazione di calore direttamente in camera di combustione con generazione di vapore, scelto per la possibilità di disporre di RSU con un PCI significativo, oltre i 9200 kJ/kg, si riesce a costruire la tabella che segue, indicante la composizione chimica media di un rifiuto a seconda delle classi merceologiche di appartenenza:

**Tabella 2: Composizione chimica RSU**

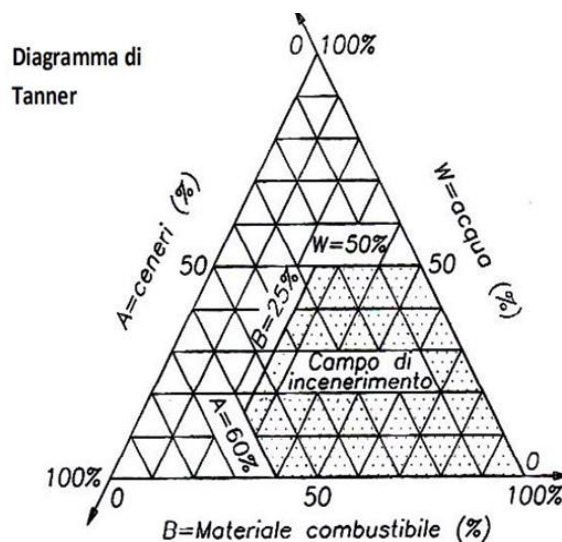
Classe merceologica	Ceneri	C	H	O	N	S	Cl
Carta e cartoni	18,6	39,2	2,8	37,9	0,3	0,9	0,3
Tessili e legno	12,4	44,7	5,0	37,0	0,7	0	0,2
Materiali plastici	1,5	65,6	9,3	17,0	0	0,2	6,4
Materiali metallici	90,5	4,5	0,6	4,3	0	0,1	0
Materiali inerti	83,5	13,6	1,5	1,0	0,3	0,1	0
Frazione organica	24,1	38,8	4,2	28,3	3,2	0,9	0,4
Sottovaglio	45,4	19,0	2,4	22,7	1,9	2,5	6,1

Essa, è utile per ricavare il potere calorifico di ogni frazione del rifiuto.

---

Per il calcolo del PCI serve considerare il contributo di umidità, ceneri e solidi volatili:

- l'**umidità** è la parte di acqua liquida intimamente frammista al materiale disomogeneo che costituisce il rifiuto e il contributo di essa in una frazione di rifiuto ne abbassa il potere calorifico inferiore per una quantità pari al calore latente di vaporizzazione.
- le **ceneri**, costituite da materia minerale non combustibile quale pietrisco e frammenti di laterizi che durante la combustione possono modificare il proprio stato fisico ma non quello chimico e apportano pertanto un contributo nullo al bilancio energetico e vanno a costituire il residuo solido in un termovalorizzatore e la frazione di particolato trasportata dai fumi combusti e magari raccolta nei filtri dei camini del termovalorizzatore.
- Fatta da **solidi volatili** la frazione di rifiuto composta specialmente da carbonio, idrogeno e ossigeno e percentuali minori di azoto, zolfo e cloro che, per combustione, modifica la propria composizione chimica andando a prodotti gassosi ossidati, alcuni molto inquinanti come i composti clorurati e gli ossidi di azoto e di zolfo.



Quanto da destinare a usi energetici dei RSU, rispettando il processo di gestione degli stessi, è ricco in parte “nobile” e poco acquoso, quindi consente di ottenere un combustibile di qualità medio alta, con PCI ragguardevoli.

---

#### 4. Il biogas

La miscela gassosa composta prevalentemente da metano e anidride carbonica e che si origina ad opera di alcuni batteri che attivano la fermentazione della frazione organica di rifiuti quali scarti vegetali, liquami zootecnici, fanghi di depurazione o carcasse putrescenti, *metanizzandoli*, con un processo che si scandisce in condizioni prima parzialmente aerobiche e poi anaerobiche costituisce il **biogas**.

Il biogas è normalmente esalato dalle discariche perché il suo processo di formazione si origina in maniera naturale sulla frazione organica dei rifiuti, che è il 30-40% di essi. Per poter essere utilizzato a scopo energetico, deve essere convogliato e purificato dal contributo gassoso di azoto, ossigeno e idrogeno solforato ed, eventualmente, volendo usare bio metano puro, anche dalla anidride carbonica.

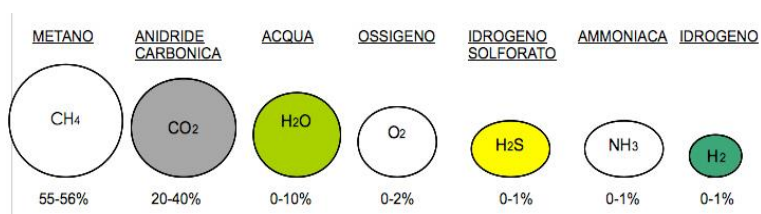
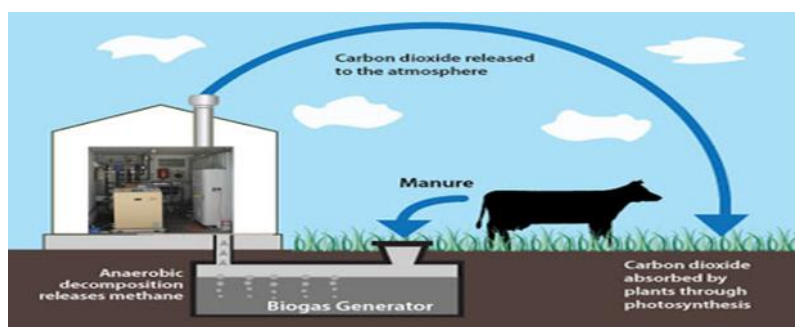


Figura 5: Biogas - composizione media percentuale

Molti paesi dell'Europa centrale e settentrionale sono stati pionieri nell'utilizzo del biometano per autotrazione: Svizzera, Germania, Svezia [2]; in Italia, lo si utilizza nella autotrazione pubblica, per rispondere alle esigenze di mobilità eco sostenibile, e per piccoli impianti di produzione di energia, specie ultimamente, perché fortemente incentivato l'utilizzo [Rif. Leg.] .

Per avere sensibilità della disponibilità relativa del biogas, è utile considerare che una discarica di 1 milione di m<sup>3</sup> che cresca di 60m<sup>3</sup> all'anno, è stato calcolato che apporti un contributo di circa 5.5 m<sup>3</sup> di biogas l'anno - più di 600 m<sup>3</sup> all'ora. Un corpo di fermentazione, diverso a seconda della natura del rifiuto da metanizzare, se particolarmente secco o più umido come i liquami, collegato a dispositivi di stoccaggio e una sezione di termovalorizzazione, quando si sfrutti localmente la potenzialità energetica dello stesso magari per produrre elettricità, costituiscono uno schema di impianto di estrazione del biogas.





**Figura 6: Il ciclo produttivo del biogas**

Utilizzare, valorizzandole a scopo energetico, le specie organiche in putrefazione comporta un vantaggio molto importante: un controllo preventivo sull'effetto serra per il “pareggio” della anidride carbonica emessa

Un vantaggio che comporta l'utilizzo di biogas come combustibile, è nel “pareggio” della anidride carbonica emessa che è la stessa della struttura delle piante loro stesse metanizzate ma anche alimentazione degli animali il cui liquame viene metanizzato. L'anidride carbonica emessa da un combustibile fossile, invece, è un contributo eccedente che quello di equilibrio ambientale.

La possibilità di recuperare e riutilizzare il metano, oltre che l'anidride carbonica che si sviluppano per decomposizione di carcasse vegetali e animali, costituisce un contributo importantissimo per la protezione dell'ambiente: dati della IPCC (2007, Intergovernmental Panel on Climate Change) comunicano che il peso sull'effetto serra di un kg di metano, in particolare, oltre alla sua notevole qualità energetica incide, in un arco temporale di cento anni, quanto venticinque chilogrammi di anidride carbonica.

I problemi maggiori, derivano dal fatto che non tutte le centrali a biogas ne usano come unica fonte ma, per un problema di massimizzazione della resa, alcune necessitano di un uso combinato di liquami animali e scarti vegetali (fissato questo ordine dei due, la loro proporzione relativa è uno a tre) e questo significa, magari, il bisogno di coltivazioni di specie ad uso puramente energetico e quindi terreno da sottrarre alle coltivazioni di specie alimentari. Per la comprensione, per una centrale da 1 MW servirebbe un terreno da 300 ha che, proprio perché destinato a colture da non utilizzare per il fabbisogno alimentare umano o



---

animale, verrebbero fortemente trattate con fertilizzanti e pesticidi, con un grosso negativo impatto sulle falde acquifere e sul territorio. Molto spesso, le centrali in cui il liquame viene elaborato, per poter sfruttare la loro energia termica in eccesso attraverso una rete di teleriscaldamento, sorgono presso centri abitati; se gli impianti di fermentazione non sono correttamente gestiti e perfettamente sigillati, la popolazione potrebbe soffrire delle esalazioni maleodoranti, un caratteristico odore di uova marce, dovute ai residui sulfurei nella carica trattata. un vantaggio legato a questa scelta è però nella diminuzione di inquinamento da mezzi di trasporto materiali e/o materie prime, per le percorrenze corte da effettuare. Il biogas recuperato da molte discariche della Campania, ad esempio, viene utilizzato per illuminare vie e parchi di interi quartieri a Riardo, ad esempio, o Giugliano in Campania.

---

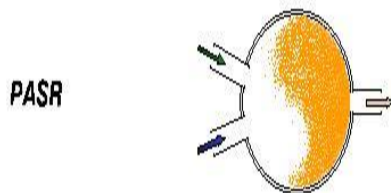
## Capitolo 3

### Il modello PaSR.

#### Analisi di sensitività su modello cinetico semplice methane 17 ed estensione al modello GRI 3.0

##### 1. Il modello PaSR

Il comportamento alla combustione delle miscele gassose utilizzate, si è osservato attraverso il modello di libreria del software commerciale Chemkin 3.7: PaSR - *Partially Stirred Reactor* che riesce a riprodurre l'ambiente di reazione che si ritrova nelle camere di combustione di turbine a gas - e anche motori a combustione interna - per le quali si devia in maniera significativa dal comportamento di miscelazione perfetta. Gli sforzi sono stati convogliati sullo studio numerico di reazione su combustibili diversi, da alcuni tradizionali, specie metano e gas naturale, ad altri ricavati da fonti rinnovabili come quelli da biomassa, da rifiuti solidi urbani e biogas e anche idrogeno .



Le condizioni del modello utilizzato per il nostro studio, fissano i seguenti vincoli:

1. immiscibilità dei fluidi reagenti a livello molecolare;
2. omogeneità spaziale (uniformità) delle principali proprietà termochimiche.

Le reazioni chimiche di combustione sono molto veloci ed è per questo che, in tali casi , si possono considerare come poco incidenti le condizioni di miscelazione rispetto agli sviluppi di reazione:

$$\text{Damkhöler} = \frac{\text{tempo di miscelazione}}{\text{tempo di reazione}} \gg 1 .$$

Attraverso lo studio di modelli cinetici a complessità crescente, si sono simulati gli sviluppi di combustione, a fluidodinamica imposta , di varie miscele gassose di reazione. Lo studio numerico di modelli cinetici

---

semplici nel reattore a miscelazione parziale è per conoscere le evoluzioni di reazione al variare delle condizioni imposte nel sistema "camera di combustione" della MGT.

## 2. Il metodo Monte Carlo, cenni

Il problema chimico fisico elaborato, è descritto attraverso il Metodo Montecarlo che è molto utilizzato per riprodurre diversi fenomeni fisici matematicamente espressi tramite integrali che sono difficili da calcolare perché caratterizzati da un integrando che varia molto velocemente e che trattano di variabili con un elevato grado di incorrelazione.

Un primo utilizzo del metodo MC, fu per il calcolo dell'esito delle reazioni nucleari a catena: quando un neutrone urta un nucleo, si sa che è *probabile* che il nucleo possa scindersi e che da ciò si generino altri neutroni, in un certo numero, ma non si ha la certezza del reale decorso del fenomeno. I primi calcoli, furono effettuati utilizzando una roulette come generatore di numeri casuale e simulando il fenomeno assegnando a ciascun numero un fissato esito. In pratica, riproducendo il fenomeno in un contesto controllabile.

Nella simulazione al calcolatore, si definisce un modello matematico fatto da equazioni che descrivano le relazioni tra le componenti del sistema studiato piuttosto precise, a seconda della potenzialità del calcolatore, allo scopo di effettuare esperimenti virtuali sul modello matematico, onde avere una "riproduzione" abbastanza accurata di quello che sarebbe il comportamento del sistema, per poter accrescere la comprensione del comportamento di esso; della validità delle ipotesi; fare previsioni o definire meccanismi di controllo.

Le finalità di utilizzo più attuali del metodo Montecarlo sono svariate; si sottopone ad una indagine simile, per fare degli esempi, tanto la scelta della individuazione del posto in cui effettuare una perforazione petrolifera tanto quella di provvedere alla ottimizzazione della compattazione dei rifiuti negli appositi impianti di trattamento.

Il metodo, nella sua semplicità, è molto incisivo e procede concettualmente seguendo la cosiddetta legge dei grandi numeri. Si parte dal lancio di un dado, le cui facce rappresentano gli eventi possibili e possono essere associate ai rischi predicibili ed equamente distribuiti, associati ad un problema. Ciascun evento, ha un sesto

---

di probabilità di accadere e i cinque sesti di non accadere. L'analisi dei risultati dell'esito di un certo numero di volte del lancio di un dado, dovrebbe dare come risposta che ciascun numero, presente su una determinata faccia, possa uscire per un sesto delle prove effettuate ma che gli esiti teorici attesi si avvicinino a quelli effettivi è vero quanto più cresce il numero delle prove effettuate e quando queste ultime diventino significativamente grandi.

E' possibile anche sbilanciare l'uguaglianza di accadimenti dei diversi eventi e favorirne uno su tutti, ad esempio ponendo un "peso" su una faccia del dado e fare una sperimentazione con più dadi, sbilanciando di ciascuno una faccia. Ad esempio, nel caso della reazione chimica: eventi equamente possibili sono i decorsi della reazione; eventi più probabili in un intervallo temporale: reazioni radicaliche, perché più veloci. In una valutazione multipla, si possono verificare le probabilità dell'una o dell'altra reazione radicalica.

La relativa curva dei risultati, in un grafico cartesiano, sembrerà un formicaio; il punto più elevato nei risultati grafici, corrisponde al risultato combinato più probabile mentre le terminazioni laterali ai risultati, sempre possibili, meno probabili. Una volta determinato in questo modo il profilo di evoluzione di un fenomeno, si possono effettuare consapevoli azioni per indirizzare e favorire alcuni decorsi di esso.

Le simulazioni di Montecarlo consentono di effettuare "analisi di sensibilità": verificare cosa accade se, in una valutazione multipla di eventi, effettuabile con più dadi, se ne lanci uno solo tenendo fermi gli altri allo scopo di comprendere se, combinando gli esiti, esistano pochi eventi più probabili, quindi semplificare la trattazione di un problema complesso a più variabili.

In questo modo, attraverso il metodo Montecarlo si riesce a creare una classificazione tra gli esiti di problemi diversi e a creare "frontiere di efficienza" e cioè a conoscere, in una situazione di eventi con un certo grado di incertezza e ciascuno con un certo costo (monetario, di calcolo...), quelli da garantire, per ciascuna specificità studiata, i maggiori benefici al minor costo.

### **3. Sistema PaSR e reazioni in fase gassosa: modello matematico**

Il primo tipo di indagine compiuta ha interessato la verifica del comportamento alla combustione di una miscela equimolare metano/idrogeno su un modello cinetico semplice. L'ipotesi iniziale formulata, suppone l'osservazione *in prossimità della fiamma pilota* nella camera di combustione di una microturbina a gas

---

MTG: combustibile e comburente, ciascuno ad una propria fissata temperatura, sono introdotti nella camera di combustione attraverso due distinti ingressi; avviene la miscelazione ad una temperatura da cui si considera che diparta la reazione. Il sistema esaminato è in fase gassosa; nell'ambito della trattazione del problema, la condizione di miscelazione delle particelle gassose man mano che reagiscono, avanzando nella reazione di combustione, è riportata attraverso un adattamento di un modello chimico fisico definito, per la fase liquida, dallo studioso Curl (2004).

I problemi dinamici che riportano di reazioni chimiche (ma anche quelli, ad esempio, su circuiti elettrici o meccanici o problemi di diffusione che necessitano di metodi delle linee), riproducono fenomeni caratterizzati da evoluzioni temporali molto diverse e sono sistemi "stiff".

La particolarità dei sistemi stiff, in maniera molto scheletrica, è che essi non possono essere trattati con i metodi risolutivi espliciti ma con metodi numerici: nel caso un metodo numerico di integrazione del tipo BDF (Backwards Difference Formula); per la loro soluzione, un vincolo importante è la scelta del passo di integrazione, perché per essa è più importante definire condizioni di stabilità piuttosto che di accuratezza e *le scale temporali* di evoluzione del problema matematico e del metodo numerico risolutivo applicato, sono ampiamente differenti. Esistono molteplici modelli matematici di sistemi di reazione, ciascuno specificato per opportune condizioni: miscelazione perfetta; sistemi aperti; sistemi con flusso a pistone. In generale il contributo stiffness, in un sistemi di equazioni differenziali ben condizionato che riguarda sistemi chimici reagenti, è osservabile nel rapporto tra gli autovalori della relativa matrice Jacobiana.

Ipotizzando condizioni isoterme, ad esempio, nel bilancio di materia su un fenomeno il generico elemento della matrice Jacobiana  $N_C \times N_C$  è dato da:

$$J_{i,j} = \frac{\partial R_i}{\partial C_j} \quad i, j = 1 \dots N_C \quad (3.1)$$

e riporta le velocità di formazione delle specie coinvolte (Fox, 2003):  $R_i$  è l'espressione della velocità di formazione molecolare della specie i-esima, quindi contiene i parametri cinetici, e  $C_j$  la concentrazione della specie j-esima.

Gli autovalori  $\lambda_i$  della matrice jacobiana sono funzione dei tempi chimici caratteristici della reazione chimica:

$$\tau_{c,i} = \frac{1}{|\lambda_i|}$$

e quando accade che quali il modulo del rapporto tra il massimo ed il minimo autovalore di tale matrice è un valore grande, si verificano le condizioni di grande diversità di tempi caratteristici di reazione, ad esempio per la diversità dei tempi cinetici tra una reazione radicalica e una molecolare, e ci si trova nelle condizioni di problema matematico di tipo stiff .

Per il PaSR, modello matematico [ 11 ] :

$$\frac{dY_k^n}{dt} = \frac{1}{m_0 \tau_R} \sum_{i=1}^M \{ \dot{m}_i (Y_{i,k} - \langle Y_k \rangle) \} + \frac{W_k \dot{\omega}_k^{(n)}}{\rho^{(n)}} \quad (3.2)$$

$$\frac{dT^{(n)}}{dt} = \frac{1}{C_p^{(n)} m_0 \tau_{R1}} \sum_{i=1}^M \dot{m}_i \left( \sum_{k=1}^{k_g} Y_{i,k} (\dot{h}_{i,k} - \langle h_k \rangle) \right) - \frac{W_k \dot{\omega}_k^{(n)} h_k^{(n)}}{\rho^{(n)} C_p^{(n)}} \quad (3.3)$$

$$-\sum_{\alpha=1}^{K_{tot}} \sum_{\beta=1} \frac{\partial^2}{\partial \psi_\alpha \partial \psi_\beta} \{ \langle \epsilon_{\alpha\beta} | \bar{\Phi} = \bar{\Psi} \rangle \bar{P}_{\bar{\Phi}}(\bar{\Psi}, t) \} = \frac{1}{\tau_{mix}} \left\{ \iint \psi' \psi'' \bar{P}_{\bar{\Phi}}(\psi', t) \bar{P}_{\bar{\Phi}}(\psi'', t) H(\psi' \psi'' | \bar{\Psi}) - \bar{P}_{\bar{\Phi}}(\bar{\Psi}, t) \right\} \quad (3.4)$$

$$-\sum_{\alpha=1}^{K_{tot}} \sum_{\beta=1} \frac{\partial^2}{\partial \psi_\alpha \partial \psi_\beta} \{ \langle \epsilon_{\alpha\beta} | \bar{\Phi} = \bar{\Psi} \rangle \bar{P}_{\bar{\Phi}}(\bar{\Psi}, t) \} = \frac{C_\Phi}{\tau_{mix}} \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \{ (\bar{\Psi} - \bar{\Phi}) \bar{P}_{\bar{\Phi}}(\bar{\Psi}, t) \} \quad (3.5)$$

$$\text{immiscibilità} = \frac{\langle \widehat{f^n f^n} \rangle}{(1 - \langle \bar{f} \rangle) \langle \bar{f} \rangle} \quad (3.6)$$

E' dato da: (3.2),(3.3): equazioni di bilancio di materia e di energia; (3.4): Equazione di miscelazione molecolare di Curl 's ; (3.5) Miscelazione molecolare da Relazione da Scambio con la Media e Stima della

media lineare quadratica ; (3.6) livello di immiscibilità, espresso attraverso la densità di frazione di miscela e la media pesata delle fluttuazioni, adattabile e diversamente dipendente dalle condizioni (3.4) o (3.5) .

Nel modello di Curl,  $H$  è la funzione di probabilità di transizione:

$$H(\psi'\psi''|\bar{\psi}) = \begin{cases} \frac{1}{|\psi' - \psi''|} & \text{se } \psi \in [\psi', \psi'']; \\ \text{altrimenti} & \\ H = 0 & \end{cases} \quad (3.7)$$

#### 4. Analisi di sensitività al variare dei parametri

Il software commerciale CHEMKIN Collection 3.7 è stato lo strumento per condurre una preliminare analisi di sensitività di tipo cinetico facendo variare i valori di tutti i parametri di modello: quelli matematici; quelli fluido meccanici di controllo e quelli chimico fisici, a meno dei valori della portata di alimentazione, la pressione e il tempo di simulazione. Il più semplice modello cinetico considerato: Methane 17 skeletal mechanism for lean atmospheric CH<sub>4</sub>/air [2007, R. Sankaran, E.R. Hawkes, J.H. Chen, T.F. Lu, C.K. Law, "Structure of a spatially developing turbulent lean methane–air Bunsen flame, "Proceedings of the Combustion Institute 31 pag 1291–1298], coinvolge metano e aria, e 17 specie chimiche su 73 equazioni di reazione. Quelle elencate a seguito, le specie; i reagenti; prodotti di combustione completa, parziale e gli intermedi di reazione secondo il modello:

ELEMENTS

O H C N AR

END

SPECIES

H2	H	O	O2
OH	H2O	HO2	CH2
CH2(S)	CH3	CH4	CO
CO2	HCO	CH2O	CH2OH

N2

END

Il sistema di reazione PaSR è invece definito secondo le condizioni di tabella:

**Tabella 3: Parametri modello matematico PaSR**

<b>Legenda dei parametri caratteristici di modello PaSR</b>			
<b>Fissi</b>	<b>Chimico-fisici</b>	<b>Di controllo, fluidomeccanici</b>	<b>di modello matematico</b>
<b>Q Portata</b> 800 [ ] = g/s  <b>P pressione</b> 3.8 [ ] = bar  <b>TEND, tempo fine simulazione</b> $5 \cdot 10^{-2}$ [ ] = s	<b>T1 fuel</b> 400 [ ] = K  <b>T2 Oxi</b> 905 [ ] = K  <b>T3 Mix</b> 1500 [ ] = K  <b><math>F = \frac{m_c}{m_a}</math> Rapporto di miscela</b> 0.168	<b>TAU Tempo di permanenza</b> $15 \cdot 10^{-3}$ [ ] = s  <b>Mixt, Frequenza di mix= 1/tempo di miscelazione</b>  $1 \cdot 10^{-5}$ [ ] = 1/s= Hertz	<b>D<sub>T</sub>, Passo di calcolo</b> $5 \cdot 10^{-5}$  <b>n* Numero di particelle</b> 2000

Combustibile e comburente, ciascuno ad una propria fissata temperatura, sono introdotti nella camera di combustione attraverso due distinti ingressi; avviene la miscelazione ad una temperatura da cui si considera diparta la reazione. Fissate portata di alimentazione Q; pressione P e tempo di simulazione, tutti gli altri parametri sono stati fatti variare per individuare le più opportune condizioni di parziale miscelazione che riproducessero l'ambiente pilota della MGT e la relativa risposta cinetica, oltre che per provare a ricavare dei suggerimenti per collegare il modello cinetico semplice a quello più complesso, più completo ma più oneroso per tempi di calcolo, onde, nel caso di risposte soddisfacenti e positive, poter utilizzare per particolari necessità il modello più semplice.

La soluzione al problema, nelle condizioni di riferimento, è riportata nella tabella seguente:

**Tabella 4: Tabella comportamento alla simulazione modello methane 17 in condizioni standard**

	<b>Q Portata</b>	<b>F, rapporto di miscela = <math>m_c/m_a</math></b>	<b>P</b>	<b>T1 fuel</b>	<b>T2 Oxi</b>	<b>T3 Mix</b>	<b>TAU Tempo permanenza</b>	<b>TEND tempo fine simulazione</b>	<b>Mixt</b>	<b>D<sub>T</sub></b>	<b>n*</b>
	[ ] = g/sec		[ ] = atm	[ ] = K	[ ] = K	[ ] = K	[ ] = s	[ ] = s	Tempo di mix [ ] = s	Passo di calcolo	Numero di particelle
Metano 17 , CH4/H2 al 50%											



---

<b>Caso campione</b>	800	0.168	3.8	400	905	1500	15 * E-3	5 * E -2	1 * E -5	5*E-5	2000
<b>Varianza densità</b> [ ]= g/cm^3	[5*E- 006 ÷7*E-006]										
<b>Varianza temperatura</b> [ ]= K	Le oscillazioni, procedono nell'intervallo [20÷45] K, con alcuni picchi di valore più alto o di valore più basso.										

**Comportamento particolare registrato:**

Si osserva una progressiva conversione nelle specie presenti, con un comportamento di oscillazione crescente, con intervalli più ampi alla fine della simulazione.

I radicali presenti in quantità maggiore sono: H; OH e comunque quelli dell'idrogeno e dell'ossigeno. Presenti in quantità minore quelli del metano.

Viene raggiunta una temperatura in uscita  $T_{1\text{ out}} = 2504\text{ K}$ , la  $T_{\text{max}} = 2566\text{ K}$ , raggiunta agli istanti  $t_1 = 3.94\text{ E-2 s}$  e  $t_2 = 4.0700\text{ E-02 s}$ .

Il tempo di calcolo: *Total CPUtime: 1:29:15 (hours:minutes:seconds).*

---

Per la miscela gassosa metano idrogeno equimolare, sono stati fatti variare i parametri di modello matematico:

- ✓ il passo di integrazione DT
- ✓ Il numero di particelle n

I parametri fluidomeccanici di controllo :

- ✓ Il tempo di miscelazione MIXT
- ✓ Il tempo di permanenza TAU

I parametri chimico fisici :

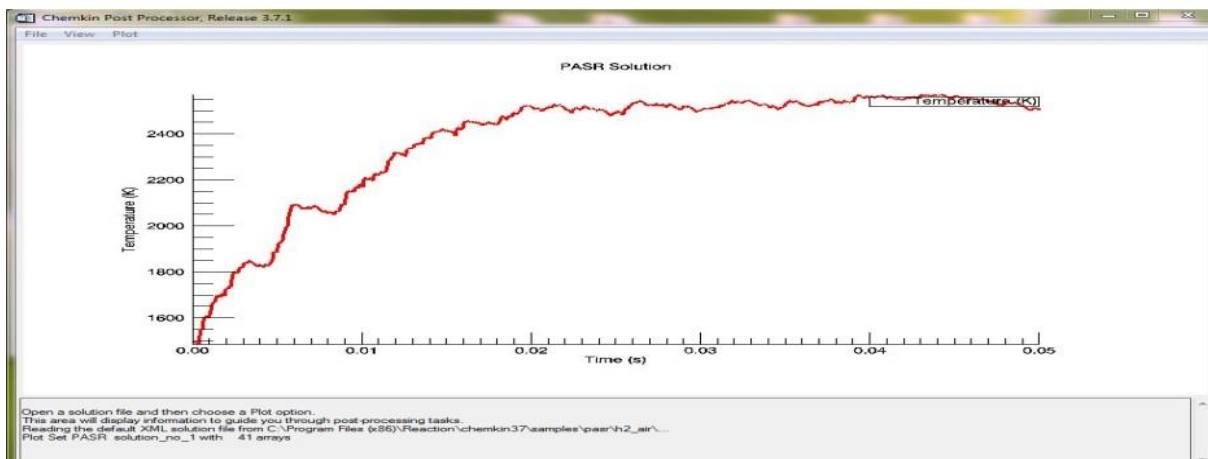
- ✓ Il rapporto di alimentazione
- ✓ La temperatura di miscelazione
- ✓ La temperatura di ingresso dell'aria
- ✓ La temperatura di ingresso del combustibile

Si è proceduto, confrontando i profili di temperatura e di concentrazione delle specie di maggior interesse e, per confrontare la stabilità o meno delle soluzioni, le varianze di temperatura e di densità. E all'istante finale, si registra il seguente stato:

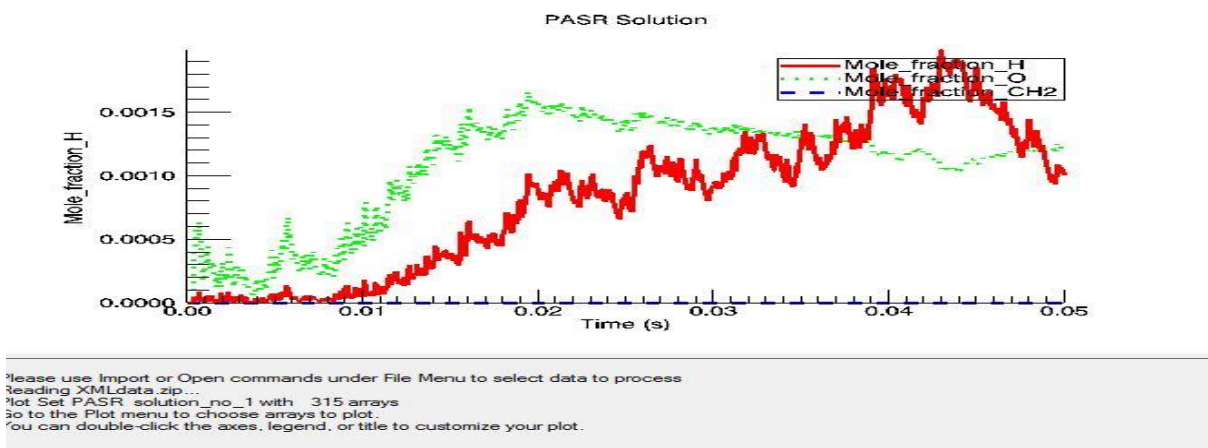
**Tabella 5: Tabella condizioni finali simulazione methane 17, condizioni standard**

T3 out	Prodotti di combustione completa		Aria residua		Incombusti		Radicali	
2504	CO2	9.611147E-02	O2	2.506619E-02	CH4	1.618174E-03	O	7.211165E-04
	H2O	1.300576E-01	N2	7.306426E-01	H2	5.821701E-04	H	3.793062E-05
	CO	9.654904E-03					OH	5.484384E-03
	CH2O	6.562221E-07					HO2	6.411310E-06
							CH2	1.778556E-07
							CH2(s)	1.099783E-08
							CH3	1.641990E-05
							HCO	1.138822E-08
							CH2OH	7.084254E-09

• La temperatura è misurata in gradi [ ]=K e le concentrazioni in [ ]=moli/m<sup>3</sup>



**Figura 7: Profilo di temperatura, caso campione**



**Figura 8: Concentrazione precursori NOx, methane 17**

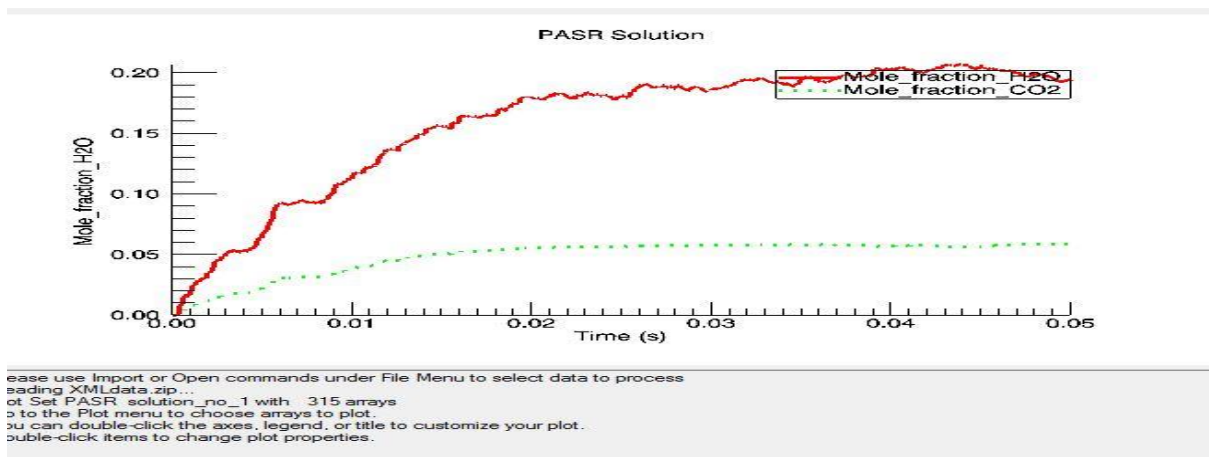


Figura 9:prodotti combustione completa,methane 17

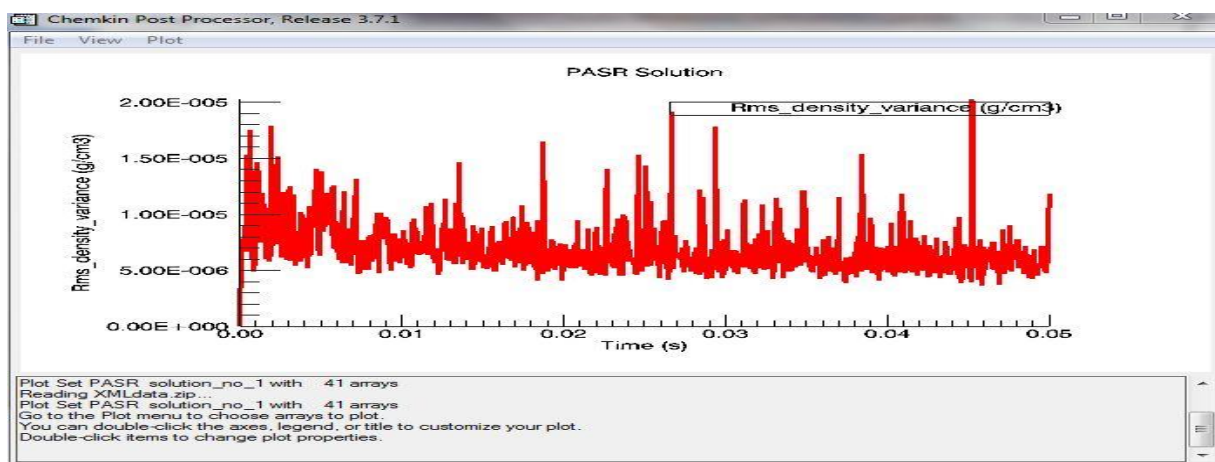


Figura 10:varianza densità, methane 17

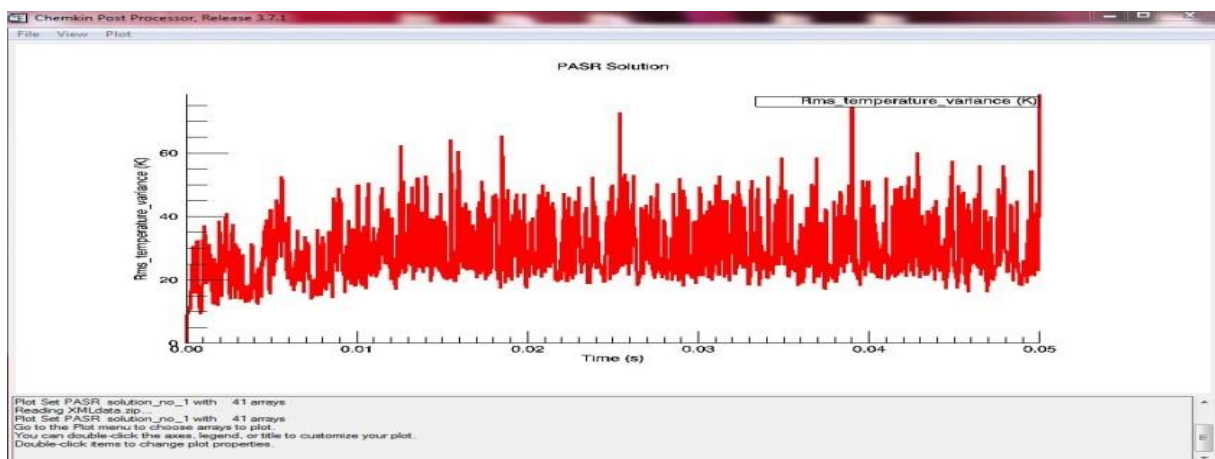


Figura 5:Varianza di temperatura, caso campione

E si sono registrati i comportamenti:

---

### ***Quando variano i parametri di modello matematico***

**IL PASSO DI INTEGRAZIONE  $DT$ :** La scelta opportuna del passo  $DT$  incide sulla convergenza della soluzione e per verificarlo si è simulata una condizione con un valore dimezzato del parametro  $D_T = 2.5 \cdot 10^{-5}$  ed una con un valore triplicato di esso  $D_T = 15 \cdot 10^{-5}$ . La risposta del sistema è stata la non convergenza ad una soluzione, per non congruenza del problema, quando il parametro è al valore di indagine minimo e una sorta di "espansione" del risultato quando il passo  $DT$  triplicato. L'intervallo di indagine fissato va da  $1.0000 \cdot 10^{-4}$  a  $5.0000 \cdot 10^{-2}$  s. Nell'ultimo caso di studio, la soluzione prodotta ha passo 3 anziché passo unitario. L'istante di tempo iniziale  $Time = 3.0000 \cdot 10^{-4}$  sec, anziché  $Time = 1.0000 \cdot 10^{-4}$  sec; il secondo valore:  $Time = 6.0000 \cdot 10^{-4}$  sec e così a seguire fino all'istante finale di osservazione  $5.0000 \cdot 10^{-2}$  sec. I grafici, per  $DT$  più grande, sono di minore qualità perché offrono una visione meno puntuale, più sommaria dei risultati.

**IL NUMERO DI PARTICELLE  $n$ :** I valori del parametro  $n$  particelle simulati:  $n=400$ ;  $n=1250$ ;  $n=1500$ ;  $n=10000$ . La simulazione eseguita con  $n=400$  particelle, ha indicato che esiste un valore minimo del parametro da fissare perché siano valide le ipotesi di modello; nel caso: ***num part*** =1200. Esiste, inoltre, anche un valore del parametro a partire dal quale la soluzione del sistema si rivela indipendente da esso; nel caso,  $n=2000$ . L'indipendenza della soluzione dal valore del parametro si manifesta perché non ci sono variazioni nella risposta del sistema a partire da un certo valore di questo parametro ma essa si ripresenta identica.

### ***Quando variano i parametri di controllo fluidomeccanici***

**Mixt LA FREQUENZA DI MISCELAZIONE:** Il codice di calcolo Chemkin non consente uno studio di carattere fluidodinamico. Al sistema, viene imposta come valore di input una fluidodinamica, attraverso il parametro fluido meccanico "*frequenza di miscelazione*": MIXT. La condizione di perfetta miscelazione parziale voluta, si è ottenuta facendo variare tale parametro. Esso è un *parametro di controllo* e corrisponde al reciproco del valore "tempo di turbolenza". Per dimensione e fisicamente, corrisponde ad una frequenza. I valori verificati, per individuare quello corrispondente alle condizioni di perfetta miscelazione parziale:  $MIXT = 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $MIXT = 1 \cdot 10^{-4}$ ;  $MIXT = 5 \cdot 10^{-4}$ ;  $MIXT = 8 \cdot 10^{-4}$ ;  $MIXT = 1 \cdot 10^{-7}$ ;  $MIXT = 1 \cdot 10^{-9}$ . L'esito della simulazione comporta che sono riprodotte condizioni di perfetta miscelazione (perfectly stirred reactor) per valori molto

---

bassi del parametro; tra i valori fissati validi, il più basso esaminato ( $\text{mixt}=1\cdot 10^{-7}$ ) presenta soluzioni a carattere fortemente oscillante (temperatura e densità, ad esempio, hanno varianze di ordine di grandezza pari a  $10^{-17} \Rightarrow$  reattore che tende ad un PSR) mentre valori elevati del parametro ( $\text{mixt}=1\cdot 10^{-3}$ : frequenza di miscelazione = 1 kHr), riproducono condizioni di sistema di reazione segregato (plug flow reactor) e cioè assenza di miscelazione nella tasca dei gas: si perde il carattere oscillante delle soluzioni. Il valore individuato per perfetta miscelazione parziale, date tutte le altre condizioni, è  $\text{mixt}=5\cdot 10^{-4}$ . Il primo valore esaminato:  $\text{mixt}=1\cdot 10^{-9}$ , si è rivelato inadatto per la congruità di tutti gli altri parametri fissati, richiedendo, allo scopo, un maggior numero di particelle.

**IL TEMPO DI PERMANENZA TAU:** Il tempo di permanenza della miscela nel reattore, indicato come TAU, è anch'esso un parametro di controllo per il sistema. Si è studiato il comportamento del sistema per valori di esso pari a:  $\text{TAU}_1 = 10 \cdot 10^{-3}$  e  $\text{TAU}_2 = 20 \cdot 10^{-3}$ . In generale, ad un tempo di permanenza TAU corrisponde soprattutto la combustione della *parte di idrogeno della miscela di partenza*, perché, com'è ovvio, essa procede in maniera esplosiva. Per la combustione della parte alchilica della miscela di combustibile, occorre incrementare il valore di TAU. Un valore maggiore del tempo di permanenza, comporta anche una riduzione delle specie NOx in uscita e, invece, più N2 molecolare forse perché si verificano condizioni termodinamiche, oltre tempo sufficiente, affinché si possa ricostituire N2 molecolare dopo eventuale formazione di NOx. Per valori più alti del parametro, infatti, nel reattore vengono raggiunte temperature finali più basse poiché è favorito un maggiore scambio termico. L'azione di un maggior tempo di permanenza agisce come una sorta di effetto di retromiscelazione nella massa, di conseguenza sulla conversione: come se si desse più tempo ai reagenti per convertirsi in prodotti. Complessivamente, l'effetto sulla soluzione dell'aumentare di TAU produce una soluzione finale più stabile, come si osserva dalla riduzione delle oscillazioni dei valori dei parametri varianza di temperatura e concentrazione.

***Quando variano i parametri chimico-fisici:***

**IL RAPPORTO DI ALIMENTAZIONE**  $F = \frac{m_{\text{combustibile}}}{m_{\text{aria}}}$  - Una *lean premixed combustion*, combustione magra premiscelata, richiede condizioni di eccesso d'aria. Si tratta di una possibile scelta operativa applicata per le camere di combustione delle MGT indirizzata alla riduzione della formazione degli NOx. L'eccesso d'aria, agisce assorbendo l'energia termica sviluppata dalle reazioni esotermiche di combustione e pertanto produce

---

indirettamente il raggiungimento di più basse temperature che impediscono la ossidazione dell'azoto e quindi la formazione dei relativi. Oltre al valore stechiometrico del rapporto di alimentazione, sono state effettuate prove per valori del parametro:

$$F_2 = \frac{m_c}{m_a} = 0.084; \quad F_3 = \frac{m_c}{m_a} = 0.0625; \quad F_4 = \frac{m_c}{m_a} = 0.0572, \text{ ad eccesso d'aria crescente.}$$

In corrispondenza di esse, si registrano concentrazioni di prodotti di combustione incompleta di radice alchilica (radicali metilici, in particolare), sempre minori e, naturalmente, una maggiore quantità di aria in uscita proporzionalmente all'eccesso relativo. Se  $F = 0.0572$ , in particolare, ( $T_{\max} \cong 1710 \text{ K}$  dopo  $0.010 \text{ sec}$ ), si raggiunge una temperatura in uscita dalla camera di combustione di  $1634 \text{ K}$  che si è verificato essere la più bassa, tra i casi valutati, temperatura in uscita quando la combustione è efficace.

**LA TEMPERATURA DI MISCELAZIONE  $T_{3 \text{ mix}}$ :** Il modello prevede che si miscelino, ad una fissata temperatura, le due correnti alimentate ciascuna ad una diversa propria temperatura iniziale; a partire da essa, si innesca la reazione; dal caso campione a  $T_{3 \text{ mix}} = 1500 \text{ K}$ , si studia la risposta del sistema a variazioni di temperatura  $\Delta T = \pm 500$  gradi. Nel caso di  $T_{3 \text{ mix}} = 1000 \text{ K}$ , si osserva la più bassa temperatura in uscita:  $T_{\text{out}} = 823 \text{ K}$  e profili di concentrazione delle specie di reazione con andamenti parabolici a concavità verso il basso, ma è come se il sistema si spegnesse. Tra i prodotti di reazione, osservabili, in particolare, i radicali dell'idrogeno, piuttosto che quelli di metano che, nelle condizioni di reazione, reagisce con maggior lentezza. Nel caso di  $T_{3 \text{ mix}} = 2000 \text{ K}$ , il comportamento del sistema sembra molto simile a quello di condizioni iniziali di progetto. Si ha una temperatura finale  $T_{\text{out}} = 2511 \text{ K}$  e una conversione complessivamente più regolare e uniforme di tutti i reagenti. Favorita comunque la conversione dell'idrogeno rispetto al metano, come si osserva dalla più elevata presenza di intermedi e concentrazione finale di esso.

**LA TEMPERATURA ARIA IN INGRESSO  $T_{\text{oxi}}$ :** Una temperatura di ingresso dell'ossidante più alta, comporta una temperatura finale è più alta. E' condizione favorevole di conversione del metano piuttosto che dell'idrogeno, come si può osservare dai valori di concentrazione delle specie in uscita. Da una prima osservazione dei risultati della simulazione, sembra che l' $\text{N}_2$  non risenta della variazione di tale parametro ma è probabile che ciò dipenda dal modello cinetico methane 17 che è estremamente semplificato.

---

**LA TEMPERATURA IN INGRESSO DEL COMBUSTIBILE  $T_{fuel}$ :** Un incremento della temperatura di introduzione del combustibile, incide sulla conversione delle specie alimentate producendo una peggiore conversione per la parte dell'  $H_2$ . Si ritrovano, per tali condizioni, maggiori concentrazioni finali di  $O_2$  molecolare; il modello non consente di osservare gli effetti sull' $N_2$ . Una  $T_{fuel}$  in più elevata, incide sulla formazione del sottoprodotto acetaldeide, comportando una riduzione della conversione in essa mentre sono complessivamente più alte le quantità relative di radicali.. I valori provati:  $T_{fuel}$  300 K ;  $T_{fuel}$  400K ,  $T_{fuel}$  600 K;  $T_{fuel}$  800K .

Quella che segue è l' interfaccia di risposta Chemkin quando  $mixt = 1 \cdot 10^{-9}$ , riportata come caso particolare e a titolo di esempio:

```
RANPICK: WARNING...PICK COUNT > PARTICLE COUNT // TOTAL NUMBER TO BE SELECTED.. 200840 //
TOTAL NUMBER AVAILABLE .. 2000 // RANPICK: SETTING PICK COUNT TO PARTICLE COUNT
```

WORKING SPACE REQUIREMENTS		
	PROVIDED	REQUIRED
LOGICAL	1	1
INTEGER	9689	9689
REAL	135842	135842
CHARACTER	63	63

Initializing CHEMKIN Gas-phase Library, a component of CHEMKIN Release 3.7.  
This and All Other CHEMKIN Libraries are Copyright (C) 1997-2002 Reaction Design.

```
PRES 3.8
FLRT 800.0
TAU 15.E-3
TEND 5.0E-2
MOLE
FORT 0.168
TFUE 400.0
FUEL H2 0.5
FUEL CH4 0.5
TOXI 905.0
OXID O2 0.21
OXID N2 0.79
TINI 1500.0
INIT O2 0.21
INIT N2 0.79
CHEM
CURL
CMIX 1.0
MIXT 1.0E-9
NPAR 2000
DT 5.0E-5
NPIN 1
CFL 0.25
```

---

```

CTOL 1.0E-3 10000
BDF
ATOL 1.0E-8
RTOL 1.0E-6
KOUT H2 H2O CO2 O2 CH4
NDPR 2
PDF T 101
SCAT T
END

```

```

=====
Stoichiometric Mixture Fraction = 4.99535E-02
=====

```

```

**START TIME INTEGRATION**
=====

```

```

Time = 0.0000E+00 sec
      Mean      RMS-Variance
Temperature (K) 1.500000E+03 0.000000E+00
Density (gm/cm^3) 8.906829E-04 2.602085E-17
H2      0.000000E+00 0.000000E+00
H       0.000000E+00 0.000000E+00
O       0.000000E+00 0.000000E+00
O2      2.329175E-01 4.801715E-15
OH      0.000000E+00 0.000000E+00
H2O     0.000000E+00 0.000000E+00
HO2     0.000000E+00 0.000000E+00
CH2     0.000000E+00 0.000000E+00
CH2(S)  0.000000E+00 0.000000E+00
CH3     0.000000E+00 0.000000E+00
CH4     0.000000E+00 0.000000E+00
CO      0.000000E+00 0.000000E+00
CO2     0.000000E+00 0.000000E+00
HCO     0.000000E+00 0.000000E+00
CH2O    0.000000E+00 0.000000E+00
CH2OH   0.000000E+00 0.000000E+00
N2      7.670825E-01 6.883383E-15

```

```

RANPICK: WARNING...PICK COUNT > PARTICLE COUNT
      TOTAL NUMBER TO BE SELECTED.. 200840
      TOTAL NUMBER AVAILABLE .. 2000
RANPICK: SETTING PICK COUNT TO PARTICLE COUNT

```

## 5. Confronti con modelli cinetici a complessità maggiore

Lo studio di sensitività è proseguito confrontando i primi risultati a quelli di modelli cinetici più complessi, come il modello methane 30, su 5 elementi e 30 specie differenti e 184 equazioni di reazione Ref " *A criterion based on computational singular perturbation for the identification of quasi steady state species: A reduced mechanism for methane oxidation with NO chemistry,*" [ Tianfeng Lu]

```

ELEMENTS
O H C N AR
END

```



---

SPECIES

H2        H        O        O2  
OH        H2O        HO2        H2O2  
C        CH        CH2        CH2(S)  
CH3        CH4        CO        CO2  
HCO        CH2O        CH2OH        CH3O  
CH3OH        C2H2        C2H3        C2H4  
C2H5        C2H6        HCCO        CH2CO  
CH2CHO        N2  
END

Quindi il modello Gri Mech 3.0: sempre sui 5 elementi, definisce gli step di combustione di una miscela di idrocarburi leggeri e idrogeno, 53 specie e 325 equazioni di reazione è stato quello utilizzato per le considerazioni complessive, anche perché il più completo:

ELEMENTS

O H C N AR

END

SPECIES

H2    H    O    O2    OH    H2O    HO2    H2O2  
C    CH    CH2    CH2(S)    CH3    CH4    CO    CO2  
HCO    CH2O    CH2OH    CH3O    CH3OH    C2H    C2H2    C2H3  
C2H4    C2H5    C2H6    HCCO    CH2CO    HCCOH    N    NH  
NH2    NH3    NNH    NO    NO2    N2O    HNO    CN  
HCN    H2CN    HCNN    HCNO    HOCN    HNCO    NCO    N2  
AR    C3H7    C3H8    CH2CHO    CH3CHO  
END

Solo in tale ultimo modello cinetico, infatti, sono esplicitamente indicate le specie relative alle reazioni di formazione dei composti ossi-azotati. Il risultato della simulazione su una miscela equimolare metano idrogeno, con il modello GRI 3.0, offre, per il profilo di temperatura, lo sviluppo mostrato nella figura 1:

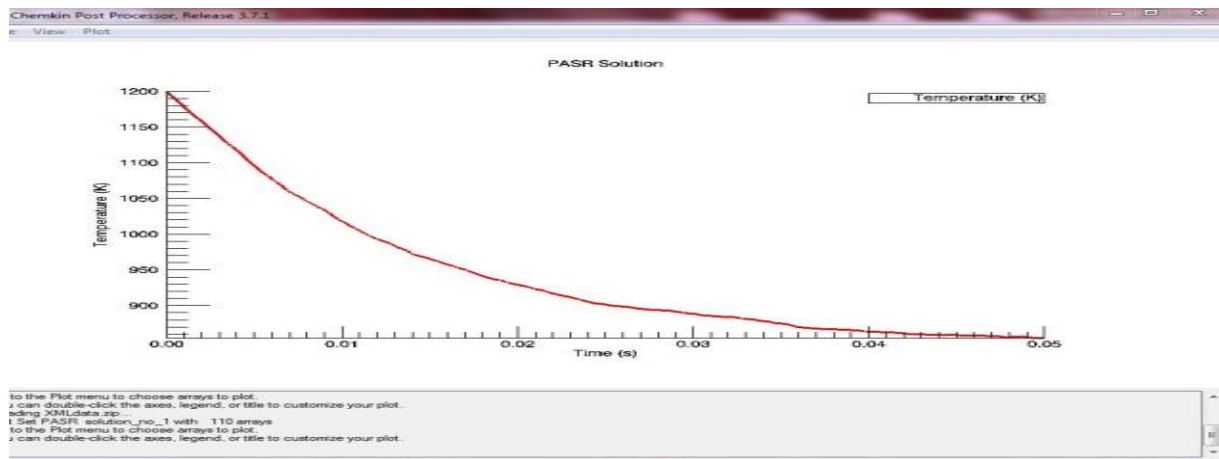


Figura 6: T per miscela equim CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, tau 5E-4, T<sub>mix</sub>=1200 K, alim 1/2 stoch

Mentre i profili di anidride carbonica e vapor d'acqua, prodotti di combustione completa, nelle condizioni fissate si svolgono, rispettivamente, con uno sviluppo più immediato secondo un profilo “*pseudoparabolico*” e un massimo raggiunto a  $t=0.015$  s e secondo quasi una retta a pendenza positiva progressivamente e dolcemente, per quanto possibile concludere nell'intervallo temporale di osservazione prescelto.

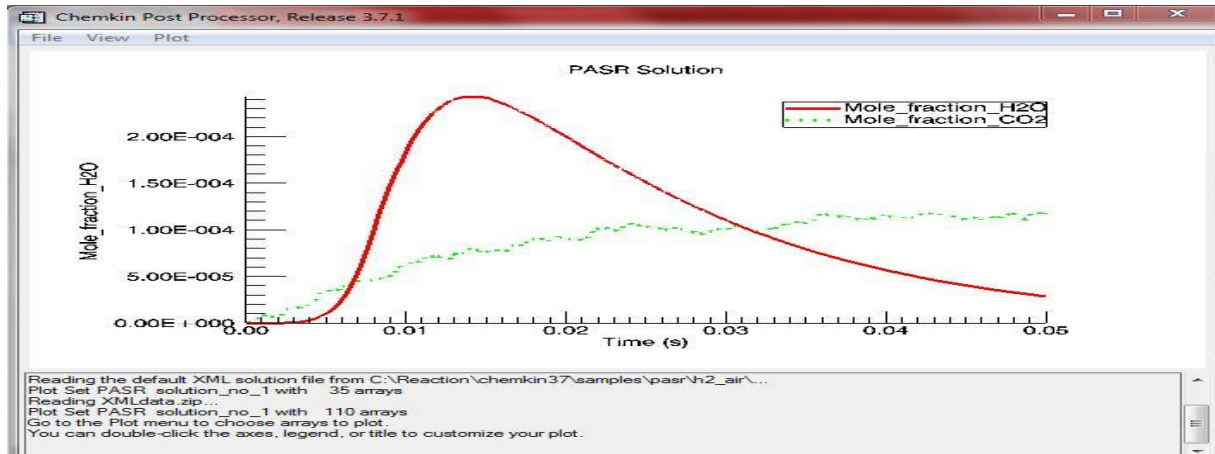
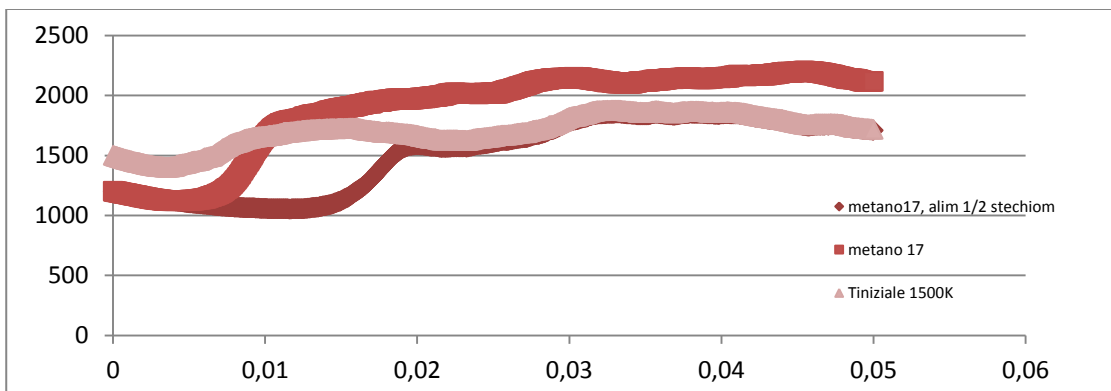


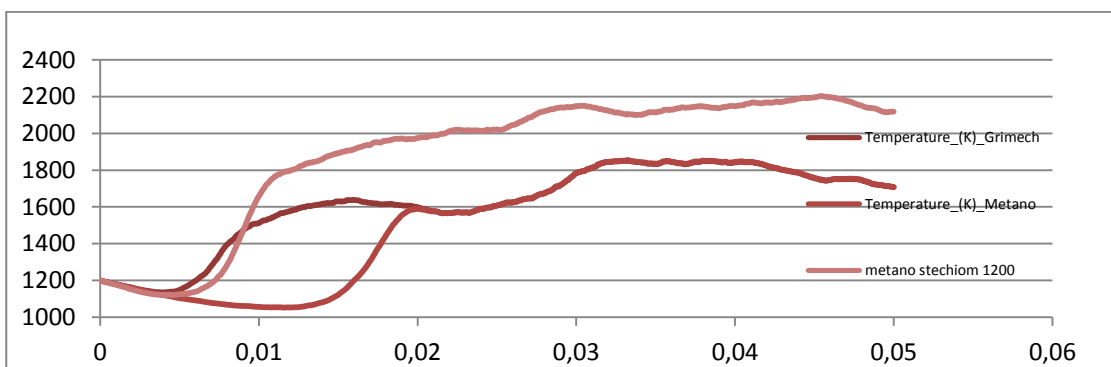
Figura 7: CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O permiscela equim CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, tau 5E-4, T<sub>mix</sub>=1200 K, alim 1/2 stoch

Confrontando, rispettivamente, il modello cinetico più semplice al variare della temperatura di innesco reazione e al variare del rapporto di alimentazione (da 1500 K a 1200 K e il rapporto di alimentazione da stechiometrico a condizioni di aria doppia che stechiometrica) e il modello cinetico methane 17 con il GRI 3.0 e sfruttando le conoscenze di letteratura e di esperienza circa le condizioni operative di lavoro in una MGT da 100 kW della camera di combustione in modalità lean premixed, si scelgono come vincoli finali:

- $T_{mix}=1200\text{ K}$ ;
- rapporto di alimentazione  $F = \frac{m_{combustibile}}{m_{aria}} = \frac{1}{2} F_{stech}$  ;
- tempo di permanenza  $\tau=5 \cdot 10^{-4}$ .



**Figura 8:** mix CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> equimole; **Le temperature**, methane 17,  $\tau=5 \cdot 10^{-4}$ , confronti per  $T_{mix}=1500\text{ K}$  e  $T_{mix}=1200\text{ K}$  e per  $f=stech$  ed  $f=1/2\text{ stech}$

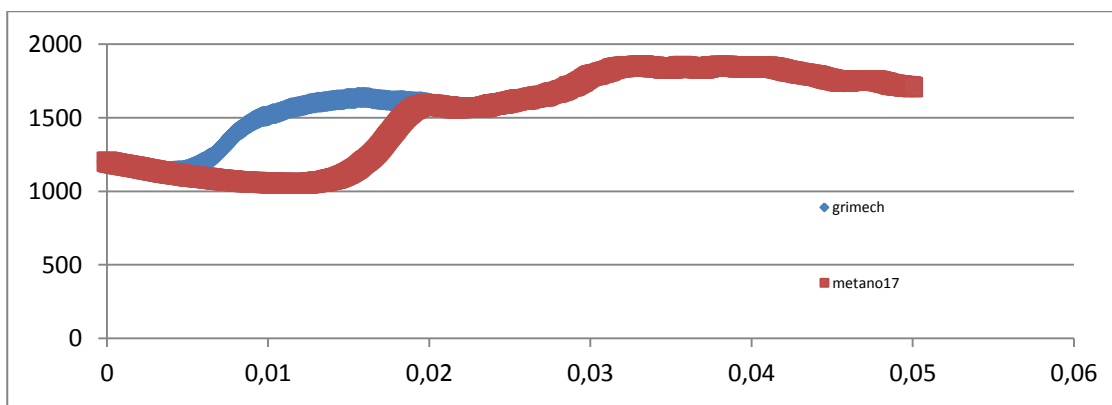


**Figura 9:** mix CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> equimole; **Le temperature**,  $T_{mix} 1200\text{ K}$ ,  $\tau=5 \cdot 10^{-4}$ ,  $f=1/2\text{ fstech}$  ; confronti methane 17 e GRI 3.0; methane 17  $f=stech$  ;

In linea generale, l'analisi di sensitività cinetica condotta consente di concludere che le condizioni di lavoro più opportune per conversioni ottimali e riduzione di emissione, conformi alle condizioni di lavoro della camera di combustione della MGT lean premixed, sono le seguenti:

- Mixt elevato (che inoltre spinge particolarmente sulla conversione della parte idrocarburica, piuttosto che sull'idrogeno, delle miscele gassose alimentate)
- Tau elevato
- Toxi elevato
- T fuel elevata
- T3 mix elevata
- eccesso d'aria

Dai grafici, si osserva che il modello GRI 3.0 riproduce il profilo termico ottenuto dal modello methane 17, tranne che per il tratto che copre il tempo di indagine [0.005 -0.02] s ed è un risultato interessante. Eventuali punti di collegamento che ci permettessero di poter sfruttare a necessità il modello cinetico più semplice, significherebbero moltissimo, dato che il tempo di calcolo per una simulazione con modello GRI 3.0 sono decisamente più elevati; quello per il gas naturale, nelle condizioni finali stabilite, è, ad esempio: Total CPUtime: 14:29:16 (hours:minutes:seconds) - *quindici ore macchina (computer), circa, contro un'ora e mezza macchina (computer) del caso methane 17. Da notare, che le ore macchina non corrispondono effettivamente alle ore tempo e che un calcolo con il modello GRI 3.0 impiegava anche quasi tre giorni di tempo.*



**Figura 10:** mix CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> equimole; **Le temperature**, T mix 1200 K , Tau =5E-4 , f=1/2 fstech ; **confronti methane 17 e GRI 3.0**

## 6. Le diverse alimentazioni gassose nel modello GRI 3.0

Si è approfondito il comportamento di combustibili gassosi differenti: gas naturale; biomassa gassificata con ossigeno; gas da rifiuti solidi urbani e di un biogas da digestione anaerobica. La loro composizione relativa e il loro potere calorifero inferiore sono riportati nella tabella 4:

**Tabella 6: le composizioni delle miscele gassose**

	Fuels			
	NAT GAS	BIOM O	SW	BIOGAS
<b>composition</b> molar%				
CH <sub>4</sub>	92.00	18.00	7.00	65.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.70	2.00	7.00	---
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.00	2.00	7.00	---
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.25	2.00	---	---
N <sub>2</sub>	2.90	8.00	---	---
H <sub>2</sub>	---	25.00	18.00	---
CO	---	33.00	61.00	---
CO <sub>2</sub>	0.15	10.00	---	35.00
H <sub>2</sub> O	---	---	---	---
<b>LHV</b> MJ/kg	47.2	19.2	21.7	32.5
<b>Mol Mass</b> g/moli	17.34	21.92	23.76	

Già dalla osservazione delle composizioni e dei rispettivi poteri caloriferi delle miscele gassose considerate, è possibile concludere una prima valutazione qualitativa circa le potenzialità di sostenere la combustione e di sviluppare, in particolare, ossidi di azoto che, provenendo da reazioni endotermiche, sono favoriti nella formazione da condizioni di più elevate temperature; si osserva come il gas naturale presenti una tonalità termica di valore almeno doppio che il gas da biomassa e da rifiuti solidi urbani e di un buon valore di grandezza maggiore che il biogas (47.2 MJoule/kg rispetto ai 32.5 MJoule/kg), quindi ci aspetteremmo una concentrazione finale di NOx maggiore da esso. Di seguito, i profili di temperatura, coerenti con i valori delle tonalità termiche di ciascuna carica combustibile alimentata. In tutte le situazioni esaminate, si hanno spegnimenti e riaccensioni delle miscele reagenti. Il gas naturale, per il maggiore valore di energia di combustione, comporta il raggiungimento di temperature finali che superano i 2000K; la miscela, a 0.012 s subisce un autospegnimento e si riaccende. Una ispezione veloce e solo visiva dei grafici, porta alla conclusione che gas naturale, gassificato da biomassa e gas da rifiuti solidi urbani, procedono in maniera

qualitativamente simile, anche se i secondi due raggiungono temperature massime minori per le tonalità energetiche inferiori (quasi la metà del gas naturale), ma tutti questi gas menzionati subiscono un stesso processo di spegnimento e riaccensione, nell'ambiente di combustione, anche se in un ben più breve tempo: istanti di riaccensione a 0.003 e 0.004 s, rispettivamente, per gas da biomassa e da sw;  $t = 1 \cdot 10^{-2}$  s, per il gas naturale. I più rapidi tempi di spegnimento e riaccensione sono da ricercarsi anche, intuitivamente, nel contenuto in idrogeno nelle due miscele che rilascia il proprio tenore termico molto più velocemente, per la propria modalità di combustione esplosiva.

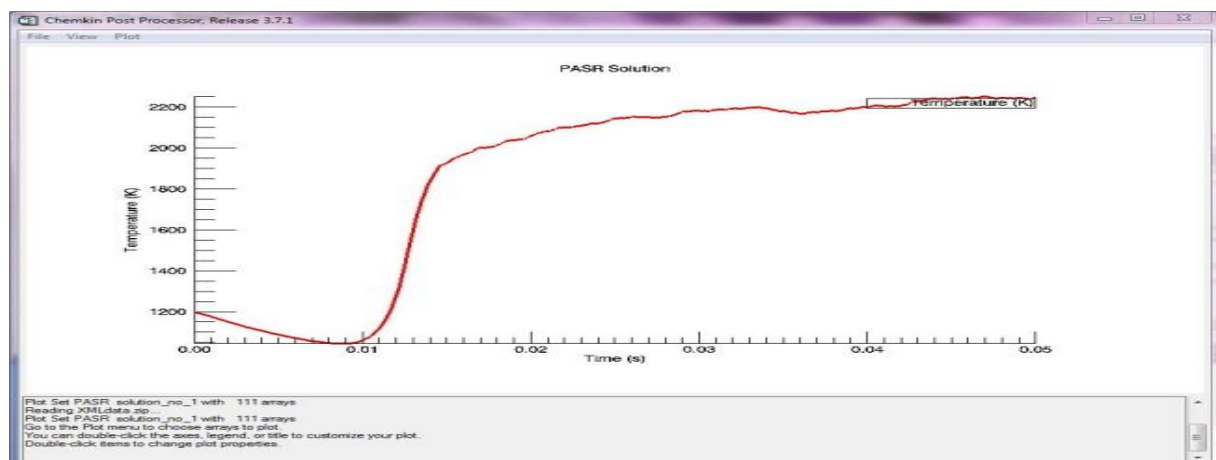


Figura11: **Temperatura**, gas naturale,  $T_{mix}$  1200K,  $\tau$  5E-4, alim 1-2 stech

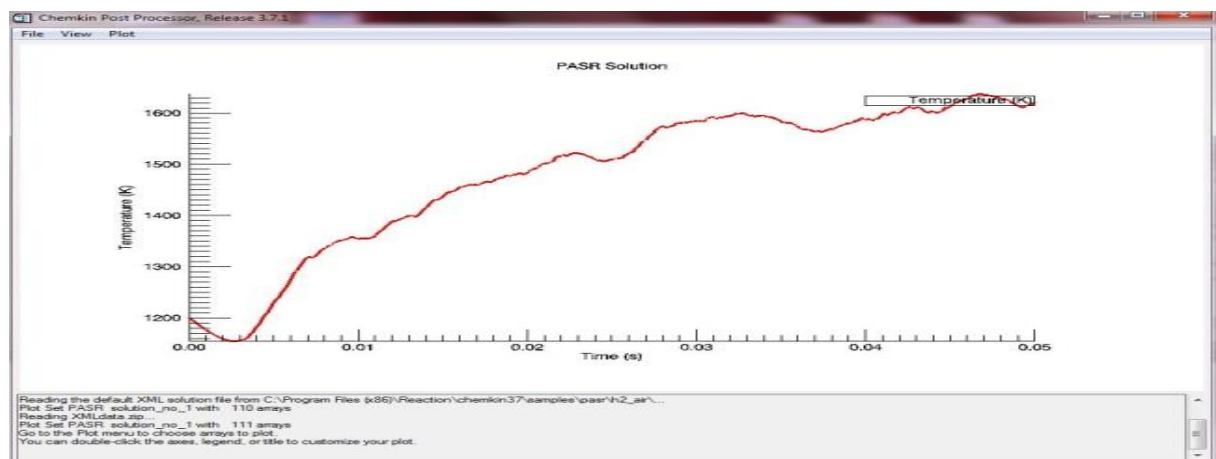


Figura 12: **Temperatura**, biomassa,  $T_{mix}$  1200K,  $\tau$  5E-4, alim 1-2 stech

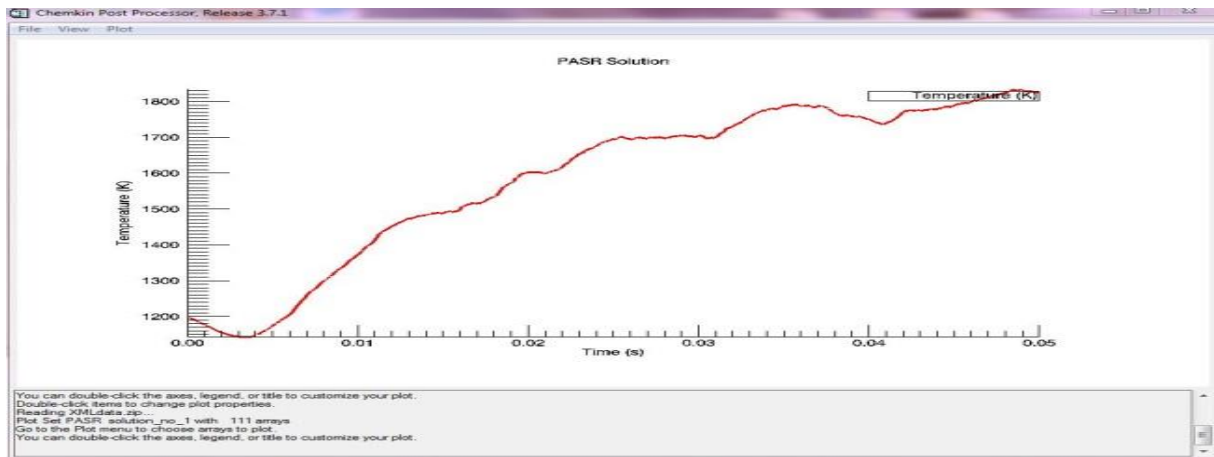


Figura 13: **Temperatura**, SW,  $T_{mix}=1200K$ , alim 1-2 stech,  $\tau=5E-4$

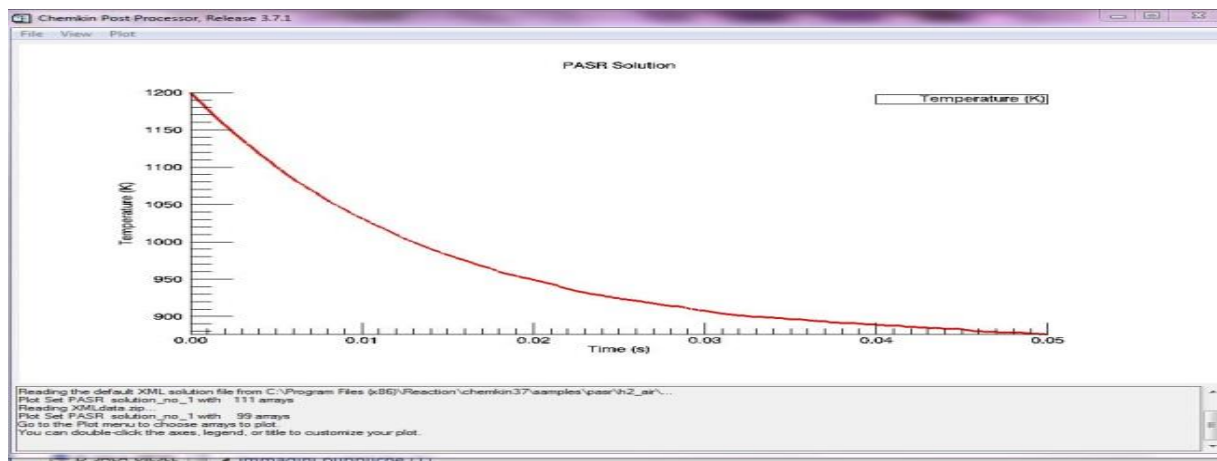


Figura 14: **Temperatura**, biogas,  $T_{mix} 1200K$ , alim 1-2 stech,  $\tau=5E-4$

Tra gas di biomassa e da SW, il primo tocca le temperature di 1600 K; il secondo, supera i 1800K. Il biogas, nelle condizione operative fissate, non riesce a sostenere la combustione. Si decide di scegliere una  $T_{mix}=1300K$  sia per il gas naturale, onde magari anticipare l'autospegnimento della miscela, che per il biogas che invece a  $T_{mix}=1200K$  non brucia.

Il gas naturale, prosegue fino a valori di  $T_{max} \approx 2200K$ ; il biogas, raggiunge valori di  $T_{max} \approx 1400K$ . In entrambi i casi, si verificano spegnimento e riaccensione delle miscele reagenti: dopo 0.005 s per il gas naturale; dopo 0.008 s per il biogas.

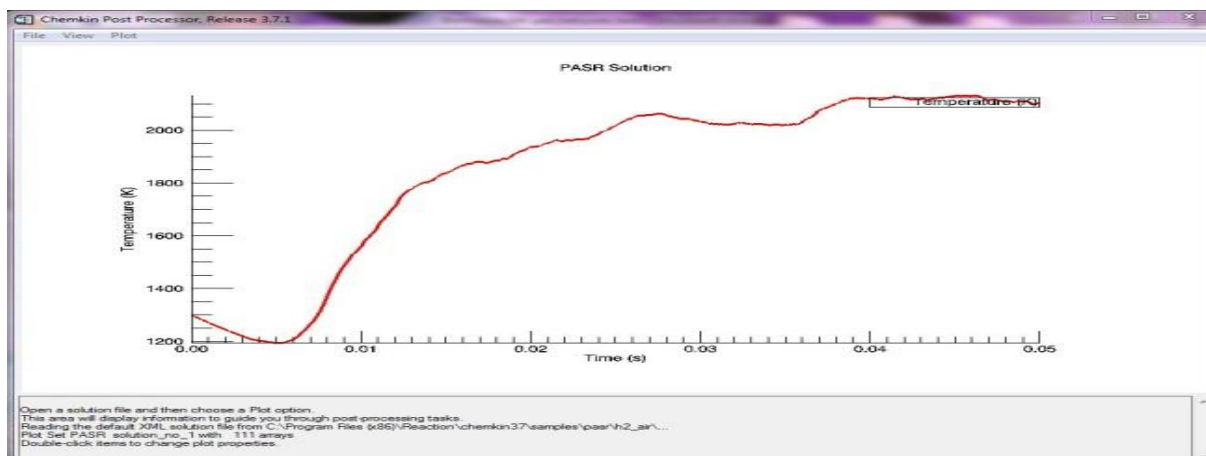


Figura 15: **Temperatura**, Gas naturale, T mix 1300 K, tau 5E-4, alim ½ stech

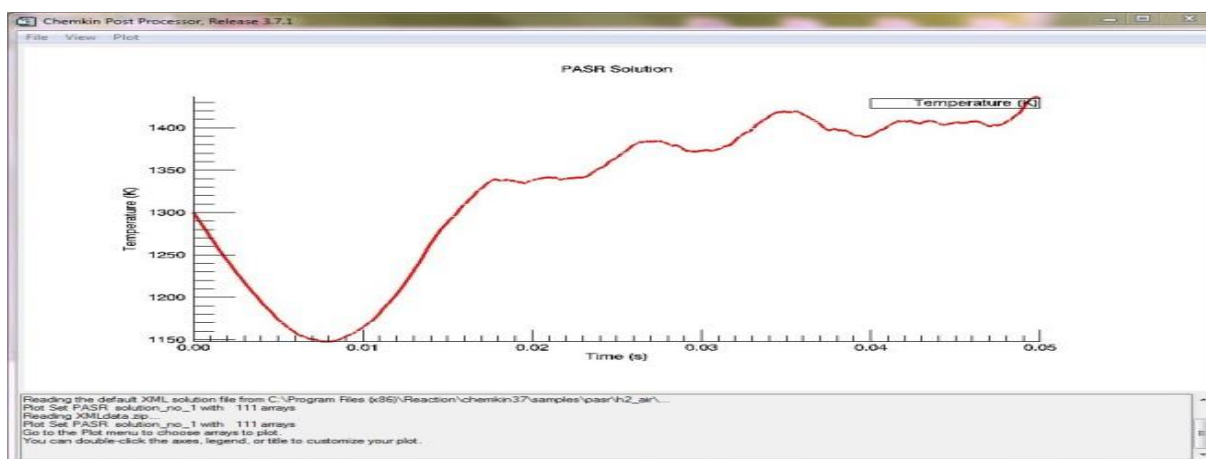


Figura 16: **Temperatura**, biogas, Tmix 1300 , tau 5E-4 ,alim 1-2 stech

**Tabella5: PaSR Temperature finali al variare della alimentazione gassosa**

Temperature in uscita T3 out 1 [ ] =K			
natural gas			2245
biomassa O			1622
SW			1826
biogas CH4/CO2	0.65/ 0.35	T mix 1300K	1435
biogas CH4/CO2	0.65/ 0.35	T mix 1200K	875K



---

## 7. Un focus sul biogas

Per il biogas, si è approfondito il comportamento alla combustione al variare del rapporto di alimentazione  $F = \frac{\text{moli}_{\text{combustibile}}}{\text{moli}_{\text{aria}}}$  e al variare della temperatura di innesco reazione,  $T_{\text{mix}}$ . Per analogia, il comportamento dedotto si potrebbe estendere a quello di una carica di metano con una percentuale di gas già combusto (EGR), naturalmente normalizzato e verificando i valori dei rapporti relativi di composizione considerando la presenza di  $\text{H}_2\text{O}$  negli EGR. Il sistema si è spento quando si è scelta una temperatura di innesco di 1200 K, da  $f=1/2$  stechiom. Scelta pertanto  $T_{\text{mix}} = 1300 \text{ K}$  come temperatura di innesco, si sono effettuate diverse prove al variare del valore del rapporto di alimentazione in un intervallo che comprendesse sia condizioni di eccesso di combustibile che di eccesso d'aria. L'intervallo di variabilità del rapporto di alimentazione è  $F = (\text{moli combustibile}/\text{moli aria})$  scelto tra i valori  $[0.02626; 0.85]$ . Di seguito, i confronti sui profili di temperatura al variare dei rapporti di alimentazione, proseguendo dal valore più elevato al più piccolo tra quelli considerati.

I comportamenti :

$f_1 = 0.85$  *deciso eccesso di combustibile*

Il sistema raggiunge una  $T_{\text{min}} = 1100 \text{ K}$  a  $t_1 = 0.005 \text{ s}$  ; un picco di temperatura di circa  $2000 \text{ K}$  a  $t_2 = 0.01 \text{ s}$  e una  $T_{\text{finale}}$  inferiore agli  $800 \text{ K}$  nell'istante finale di osservazione  $t_f = 0.05 \text{ s}$ .

*Non si produce spegnimento e riaccensione nell'intervallo temporale di osservazione; il grafico mostra spegnimento all'istante finale .*

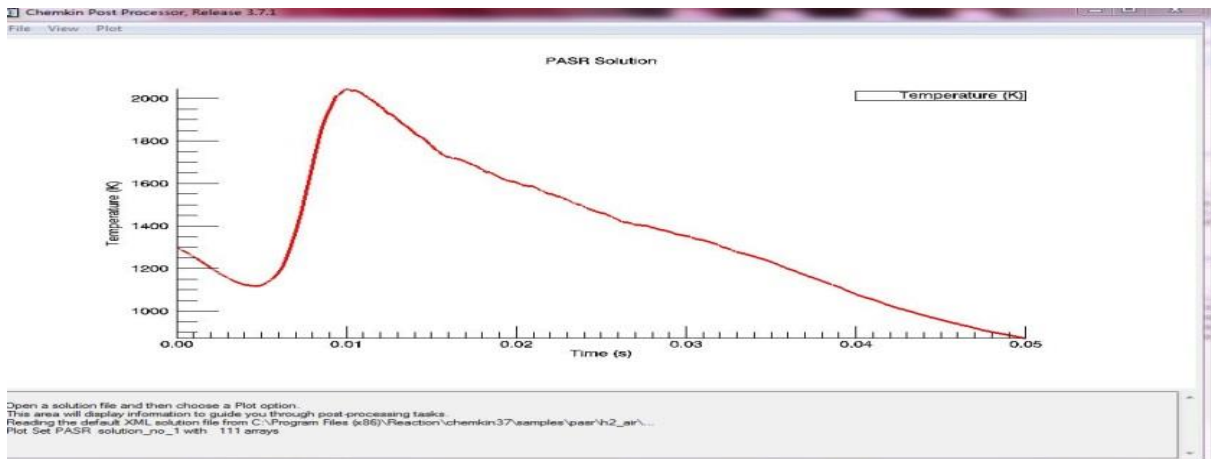


Figura 111: profilo termico biogas,  $f=0.85$ ,  $T_{1300K}$ ,  $\tau=5 \cdot 10^{-4}$

$f_2=0.5$  ; *eccesso di combustibile*

Il profilo termico raggiunge una  $T_{min} \approx 1150K$  a  $t_1=0.005$  s; una  $T_{max} \approx 2000K$  a  $t_1=0.012$  s; una  $T_{fin} \approx 1000K$  all'istante finale  $t_f=0.05$  s. *Si produce spegnimento e riaccensione all'istante  $t_1$ , a  $T_{min}$ .*

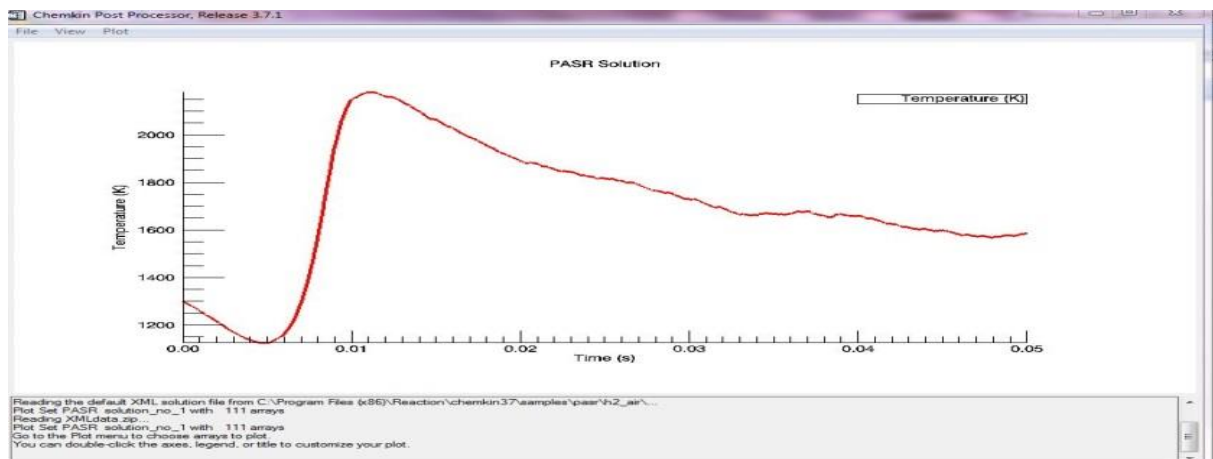


Figura 112: profilo termico biogas,  $f=0.5$ ,  $\tau=5 \cdot 10^{-4}$

$f_3=0.2$ ; *leggero eccesso di combustibile* Il profilo termico raggiunge una  $T_{min} \approx 1900K$  a  $t_1=0.005$  s; una  $T_{fin} \approx 2200K$  all'istante finale  $t_f=0.05$  s. *Il profilo termico assume una forma di sigmoide nell'intervallo di osservazione.*

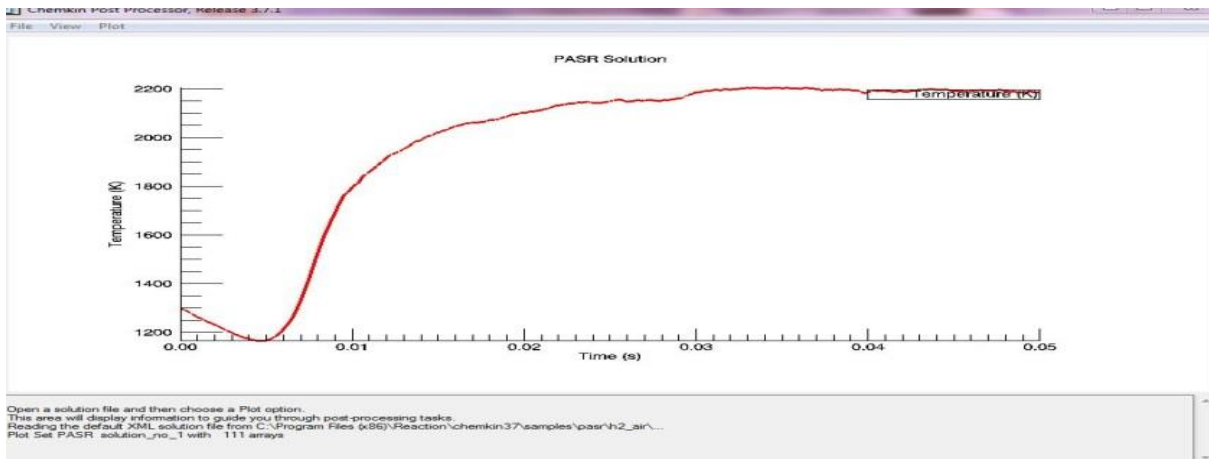


Figura 113: profilo termico biogas,  $f=0.2$ ;  $T=1300K$ ,  $\tau=5 \cdot 10^{-4}$

$f_3=0.105$ ; *condizioni stechiometriche*  $T_{minima} \cong 1900K$  dopo  $0.005\text{ s}$ ;  $T_{finale} \cong 2200K$ , incurvandosi leggermente verso il basso in uscita. Gli ultimi due profili termici, sono molto simili. Si può dedurre che l'effetto di assorbimento dell'energia dell'eccesso di aria, oltre a quello della parte della  $CO_2$  presente nella alimentazione, comincia a diventare significativo oltre il valore di  $F = \frac{moli_{combustibile}}{moli_{aria}} = 0.2$

$f_4=1/2f_{stech}=0.0525$  *in eccesso d'aria: portata di aria doppia che stechiometrica*

Il profilo termico raggiunge una  $T_{min} \cong 1150K$  a  $t_1=0.0046\text{ s}$  con una forma di parabola a concavità verso l'alto e poi prosegue crescendo leggermente ma restando piuttosto oscillante dall'istante  $t_2=0.02\text{ s}$  intorno ai  $T_{fin} \cong 1400K$ .

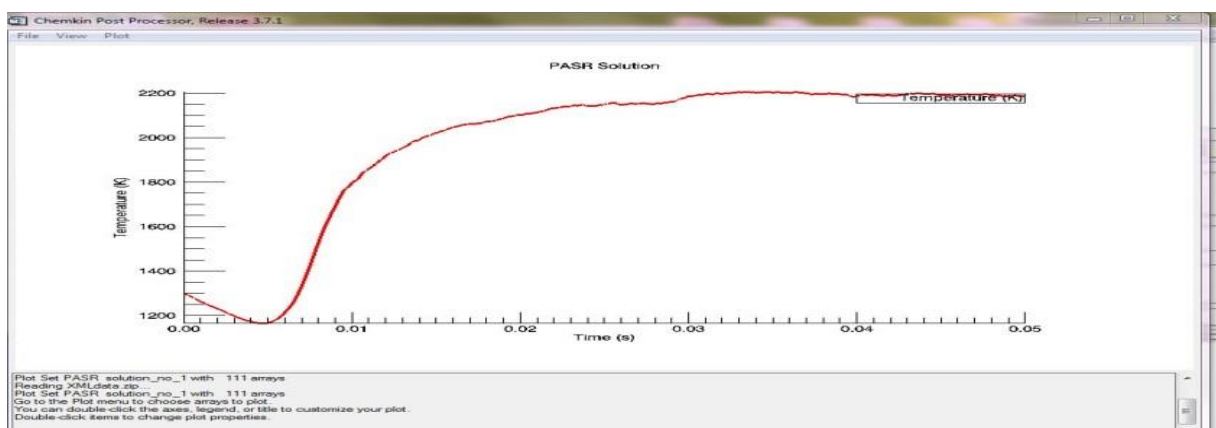


Figura20:profilo termico biogas,  $F_{stech}=0.105$ ,  $T=1300K$ ,  $\tau=5 \cdot 10^{-4}$

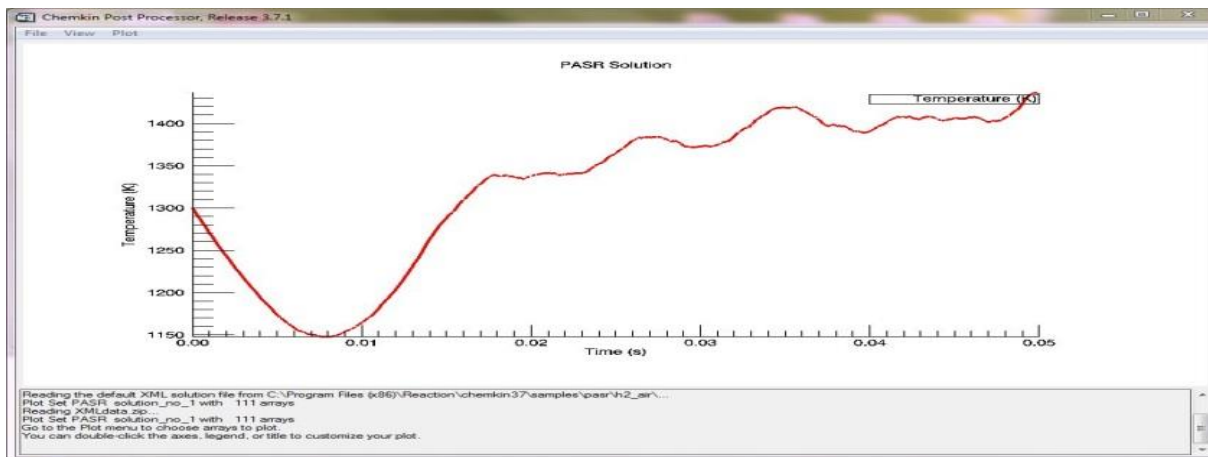


Figura 21: profilo termico biogas,  $f=1/2f_{stech}=0.0525$ ,  $T=1300K$ ,  $\tau=5 \cdot 10^{-4}$

$f_5=1/4f_{stech}=0.02625$  *ulteriore eccesso d'aria*

Il sistema tende ad un progressivo e regolare raffreddamento con una forma di iperbole, fino a circa  $T_{finale}=900K$ .

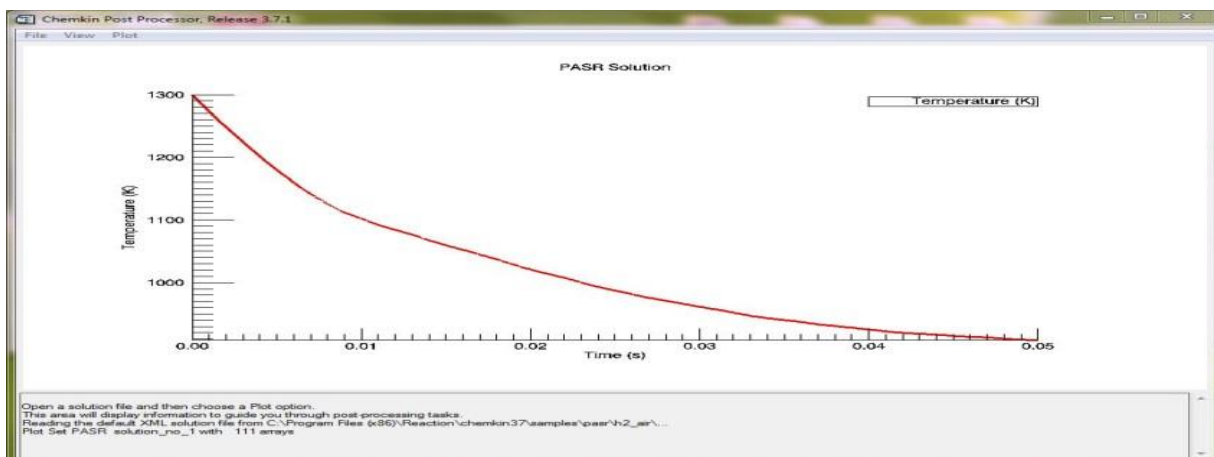


Figura 22: profilo termico biogas,  $T=1300K$ ,  $f=1/4f_{stech}=0.02625$ ,  $\tau=5 \cdot 10^{-4}$

**Tabella 7: biogas, le temperature in uscita al variare del rapporto di miscela alimentata**

Temperature in uscita nei vari casi di studio biogas $f_i = (\text{moli comb}/\text{moli aria})$		
T3 out 1 biogas, <b>eccesso di combustibile</b>	$f_1=0.85$	967K
T3 out 1 biogas, <b>deciso eccesso di combustibile</b>	$f_2=0.5$	1586K
T3 out 1 biogas, <b>leggero eccesso di combustibile</b>	$f_3=0.2$	2185 K
T3 out 1 biogas, condizioni stechiometriche	$f_{\text{stechiom}}=0.105$	1918 K
T3	$f_5=0.06$	1562 K
T3 out	$f_6=1/2f_{\text{stech}}=0.0525$	<i>leggero eccesso d'aria</i> 1435 K
T3 out 3	$f_7=1/4f_{\text{stech}}=0.02625$	<i>eccesso d'aria</i> 908 K
T3 out 3	per $T_{\text{mix}} = 1200\text{K}$ e $f=1/2f_{\text{stech}}$	875K

Si completa questa trattazione con il calcolo delle emissioni e specialmente osservando i profili degli  $\text{NO}_x$  dal contributo di  $\text{NO}$ , di cui gli  $\text{NO}_x$  sono composti per oltre il 90%, in alcune condizioni di rapporto di alimentazione:

1.  $f_1$  *leggero eccesso di combustibile*
2.  $f_2$  *condizioni stechiometriche*
3.  $f_3$  *aria in quantità doppia rispetto alle condizioni stechiometriche*

**Tabella 8: biogas, prodotti di combustione completa al variare del rapporto di alimentazione**

Prodotti di combustione completa BIOGAS $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 0.65/0.35 al variare di $f_i = \text{moli combustibile}/\text{moli aria}$				I
Le concentrazioni sono espresse in $[\text{ }]=\text{moli}/\text{m}^3$	$f_3=0.2$ <i>leggero eccesso di combustibile</i>	$f_{\text{stechiom}}=0.105$	$f_6=1/2f_{\text{stech}}=0.0525$ <i>aria doppia che stechiometrica</i>	prof
<b>CO<sub>2</sub></b>	1.680849E-01	1.271582E-01	6.482998E-02	ili
<b>H<sub>2</sub>O</b>	9.830714E-02	6.573420E-02	3.123431E-02	di
<b>CO</b>	2.506312E-02	3.443171E-03	3.982139E-04	con

centrazione di monossido di azoto  $\text{NO}$ , osservati per tre valori del rapporto di alimentazione caratteristici di situazioni di alimentazione diverse e tipiche, si presentano come segue:

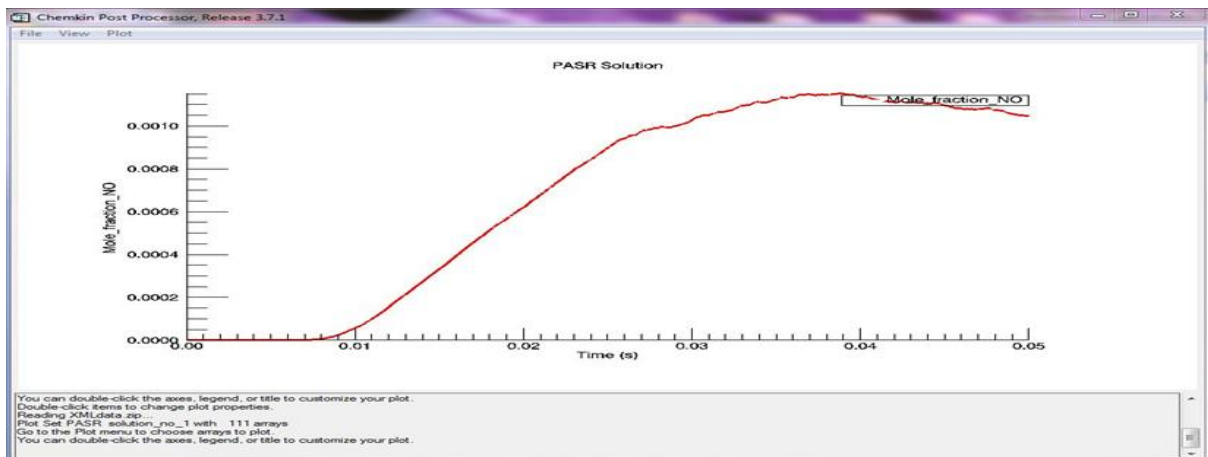


Figura 23: biogas, NO per  $f_1=0.2$ , leggero eccesso di combustibile

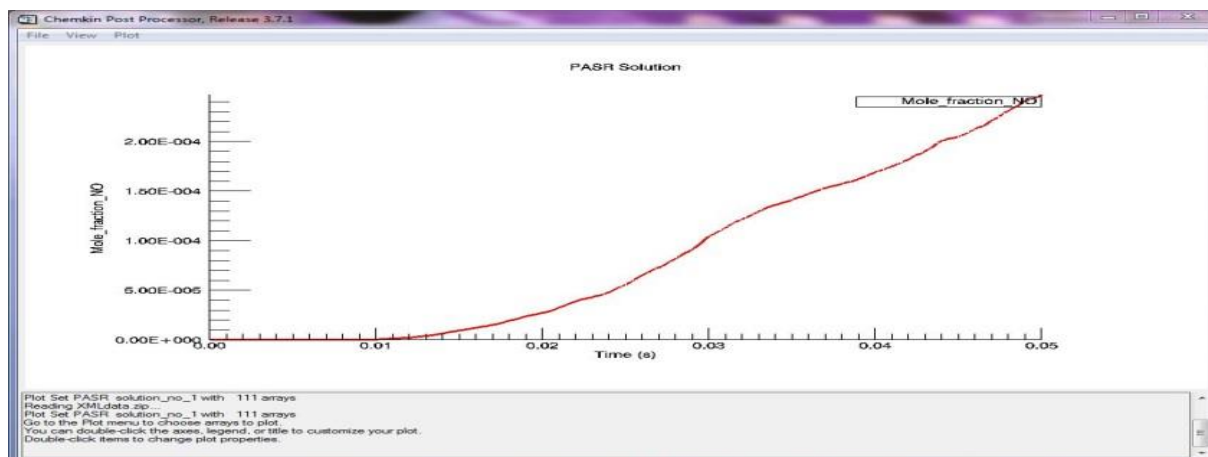


Figura 14: biogas, profilo di NO  $f=0.105$  :condizioni stechiometriche

Essi, evolvono in maniera diversa nelle tre situazioni e tendono a concentrazioni finali molto diverse, in ordine di grandezza decrescente con l'eccesso di combustibile per le temperature finali raggiunte.

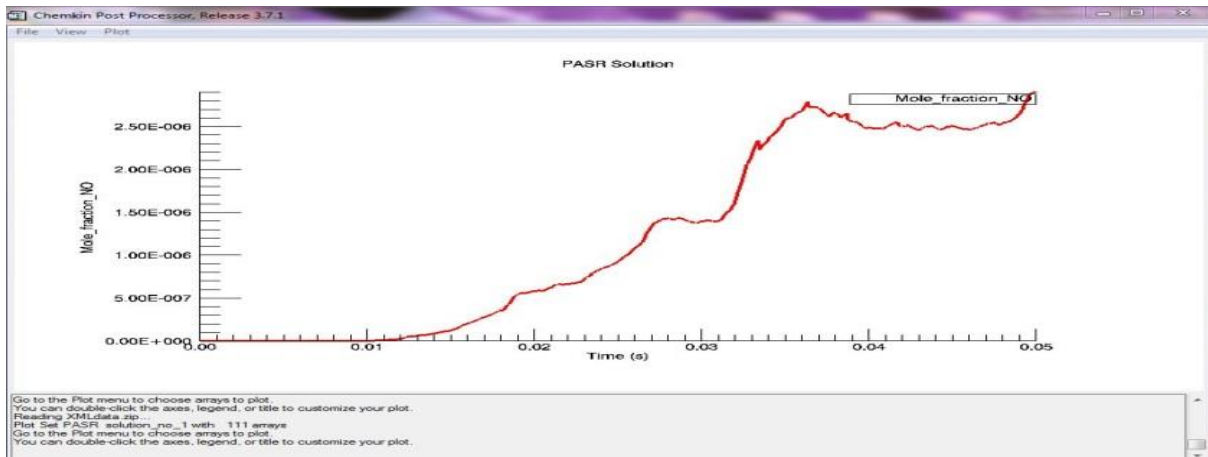


Figura 25: biogas, profilo di NO per  $f=0.0525$  portata d'aria doppia rispetto alle condizioni stechiometriche

Le temperature finali sono inferiori, per l'eccesso d'aria, che assorbe l'energia termica sviluppata dalle combustioni, limitando la formazione di ossidi di azoto.

Tabella 9: temperature in uscita al variare rapporti alimentazione significativi

Carica: biogas; temperature in uscita al variare del rapporto di alimentazione

$f_i = \frac{moli_{combustibile}}{moli_{aria}}$	$\Phi_{equivalente,i} = \frac{f_i}{f_{stechiom}}$	T [°] = K
f1=0.2	$\Phi_{eq,1}=1.904$	2185
f2=0.105	$\Phi_{eq,2}=1$	1918
f3=1/2fstech=0.0525	$\Phi_{eq,3}=0.5$	1435

Tabella 10: biogas, precursori di NOx al variare dei rapporti di alimentazione

Le specie coinvolte nella formazione degli NOx secondo Novosselov per il biogas, al variare del rapporto di alimentazione					
CH	N2O	NNH	O	H	
1.695843E-09	6.666131E-07	3.460058E-09	1.825017E-04	1.663217E-05	f1=0.2
1.024476E-09	7.602439E-07	6.012640E-10	8.695211E-05	2.978275E-06	f2=0.105
6.016286E-12	1.659070E-06	1.080221E-11	1.164959E-05	7.071484E-08	f3=0.0525

I grafici che seguono, mostrano i profili di concentrazione delle specie che, secondo il precedente studio condotto da Novosselov, sono coinvolte nella produzione di NOx, i cui valori sono riportati nella tabella n°#

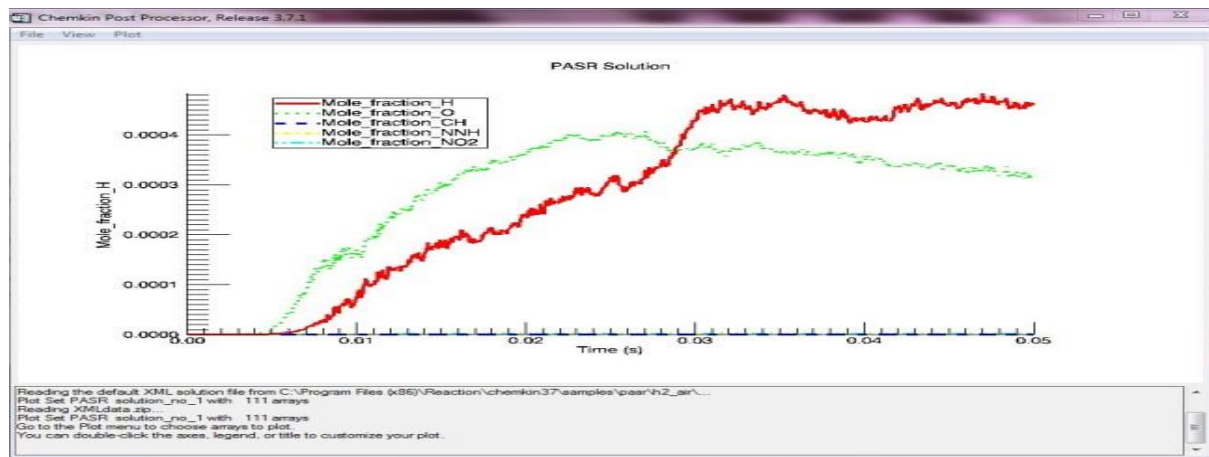


Figura 26: specie che favoriscono formazione degli NOx, fort 0.2, Tmix 1300K

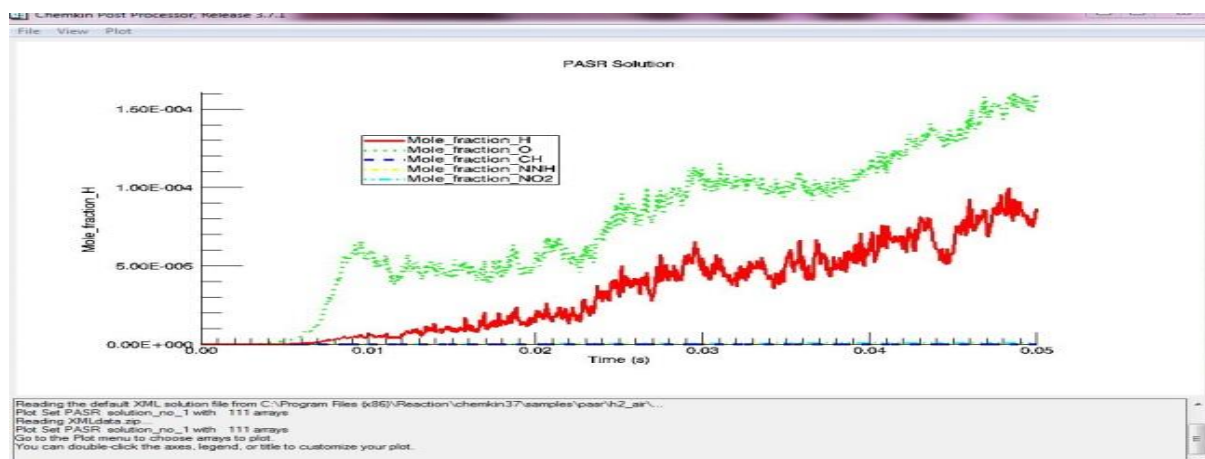


Figura 27: specie che portano agli NOx, fort 0.105, Tmix 1300K



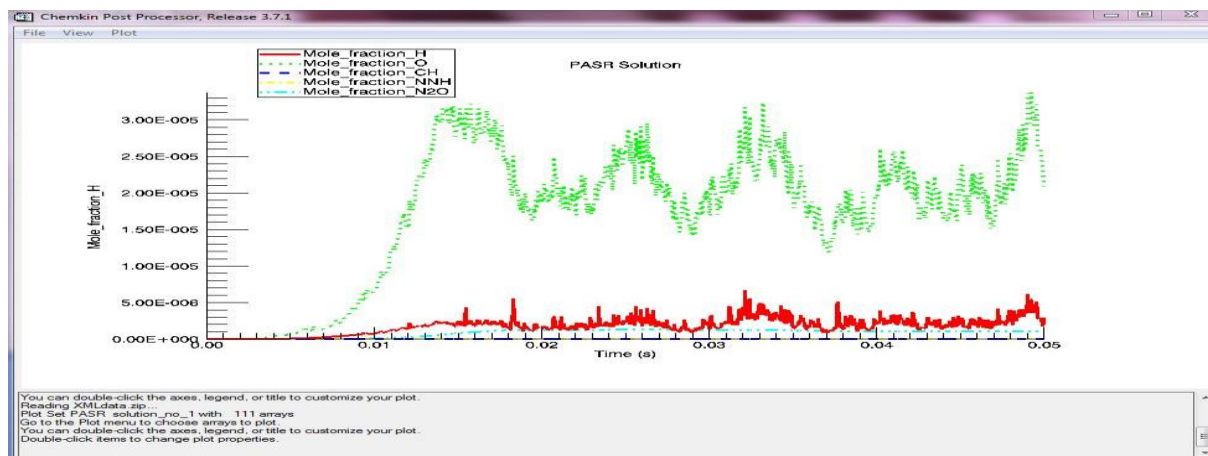


Figura28:T mix 1300 K, specie per NO, secondo Novosselov,alim 1-2 stech

Il radicale O e il radicale H sono le specie presenti in quantità più significativa; visibili anche i profili di N<sub>2</sub>O e di NNH nel caso di condizioni di aria doppia che stechiometrica ; nel percorso delle reazioni di Novosselov, questo porterebbe a concludere che le reazioni di formazione di NO<sub>x</sub> favorite sono, in generale, quelle di post fiamma espresse dalle relazioni:



Nel caso di aria doppia, sono più evidenti gli effetti di formazione di NO<sub>x</sub> da reazioni di fiamma, quindi da meccanismi dell'ossido nitroso N<sub>2</sub>O e del meccanismo dell'NNH.

## 8. Confronto tra i vari gas

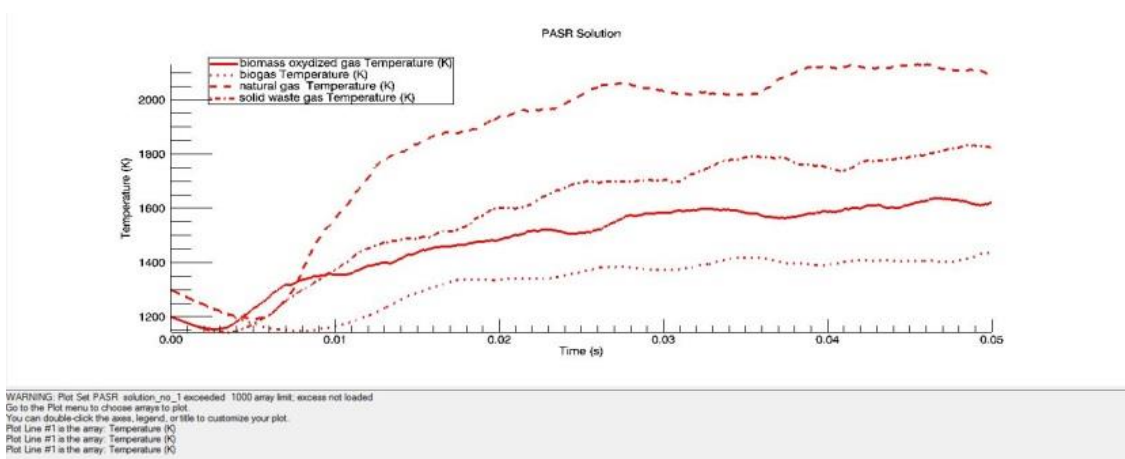


Figura 29: :Profilo di temperatura dei quattro gas

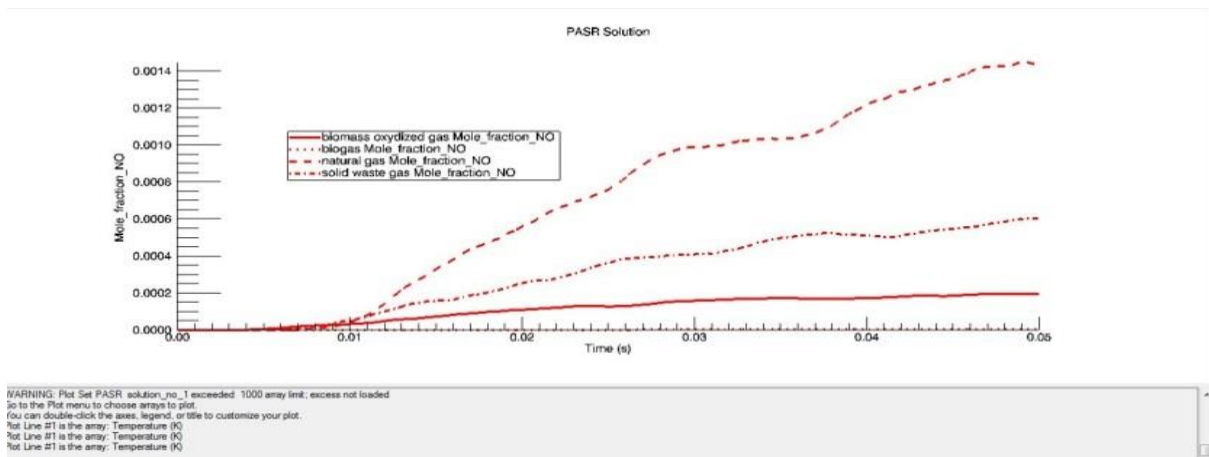


Figura 15: :Le concentrazioni di NO, per tutti i gas, in moli/(m<sup>3</sup>)

Tabella 9:Pasr NO concentrazioni massime, al variare della miscela gassosa alimentata

NO concentrations	
FUELS moli/m <sup>3</sup>	NO max
Natural Gas	2.09* E-3
Biom O	1.95 E-4
Biogas	2.903*E-0.006
SW gas	06.03* E-4

Il biogas produce il minor apporto di NO, rispetto a tutti gli altri combustibili utilizzati.

Tabella 11: precursori degli NOx al variare delle miscele gassose alimentate

Le specie coinvolte nella formazione degli NOx secondo Novoselov					
CH	N2O	NNH	O	H	
2.406381E-09	1.040705E-06	2.093535E-09	2.231647E-04	9.244698E-06	Gas naturale T 1300K
1.514420E-09	1.316183E-06	4.830602E-09	3.283766E-04	2.060265E-05	Gas naturale T 1200K
2.965580E-10	6.436381E-07	3.516236E-10	3.382576E-05	1.733180E-06	Biomassa (O) T 1200K
1.593764E-10	8.027349E-07	5.569884E-10	7.564639E-05	2.576198E-06	SW gas T 1200K
6.016286E-12	1.659070E-06	1.080221E-11	1.164959E-05	7.071484E-08	Biogas T 1300K
-4.569030E-30	5.299534E-12	1.542202E-19	2.856211E-13	5.743043E-15	Biogas T 1200K

---

## Capitolo 4

### Interazioni fluidodinamica e chimismo in una combustione

#### Il modello a fiamme laminari infinitamente sottili

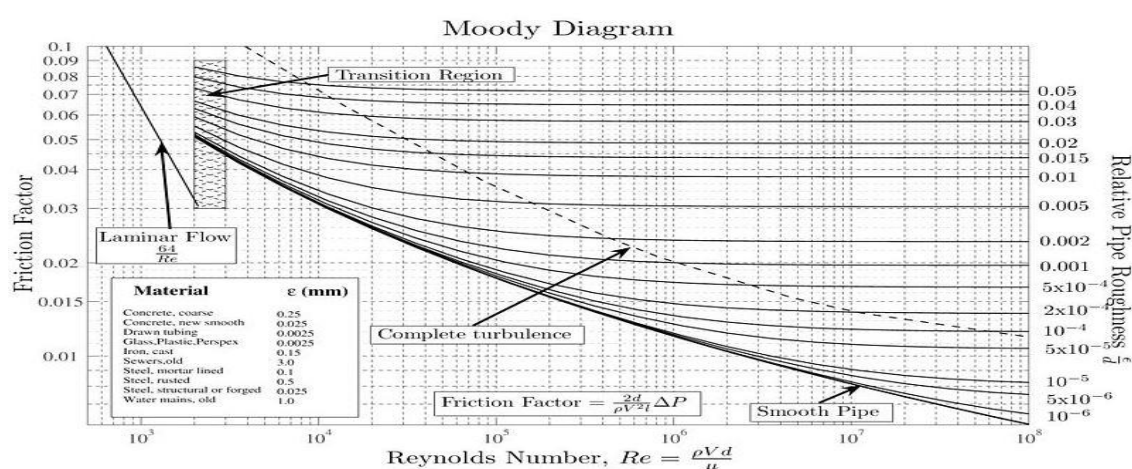
##### 1. Il moto dei fluidi: le equazioni di Navier Stokes

Le problematiche relative ai fluidi negli impianti motori e nei loro componenti vengono affrontate servendosi delle leggi della *fluidodinamica interna*. Un fluido ha una struttura di tipo molecolare, discreta. Le particelle che lo compongono, possono collidere tra loro o col mezzo in cui esso è contenuto. Per una opportunità di modellazione, tale natura corpuscolare viene trascurata e si applica al fluido l'*ipotesi del continuo*, considerando le proprietà intensive di esso definite ad una scala di lunghezza infinitesima e quindi, secondo tale approccio, la densità; la temperatura; la pressione e la velocità del fluido sono variabili con continuità nello spazio e nel tempo in un volume di controllo infinitesimo e si studia il moto applicando una serie di *leggi di conservazione* per massa, la quantità di moto e l'energia. Senza entrare nel dettaglio, si riportano le equazioni di Navier Stokes, per un fluido incomprimibile:

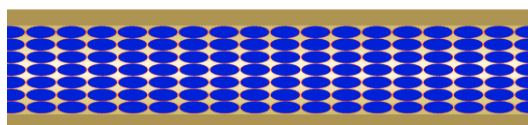
$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{u} + \mathbf{b}; \\ \nabla \mathbf{u} = \mathbf{0}; \end{array} \right. \quad (4.1)$$

Nella loro forma classica, non semplificata, le equazioni di Navier Stokes possono essere risolte solo attraverso metodi numerici al calcolatore (metodi di fluidodinamica computazionale CFD) perché non hanno una soluzione generale in forma chiusa ed esistono pertanto molti approcci per lo studio, che si avvalgono di ipotesi e semplificazioni di tipo diverso: dalla natura del fluido o il flusso o il tipo di moto, a seconda dell'aspetto rilevante che si intenda esaltare e per ottenere una soluzione chiusa del problema considerato. Ad esempio, un fluido si può considerare comprimibile o meno a seconda dell'effetto positivo o nullo di variazioni di densità sul moto di esso; ulteriori

semplificazioni, possono riguardare la eventuale stazionarietà di un flusso o la viscosità di un fluido e quest'ultima incide producendo attrito nel moto e quindi alcuni problemi sono a flusso viscoso e sono quelli a basso numero di Reynolds. La grossa distinzione che si opera quando si consideri un fluido in movimento è sulle velocità dello stesso, che definiscono il regime di moto: laminare o turbolento, caratterizzato ciascuno da specifiche traiettorie delle particelle. Dal *numero di Reynolds*  $Re = \frac{\rho v L}{\mu}$  che corrisponde al rapporto tra le forze di inerzia e quelle viscosi agenti su esso, si valuta il peso della viscosità e quindi dell'attrito sul moto del fluido e si riesce a comprendere il regime di moto.



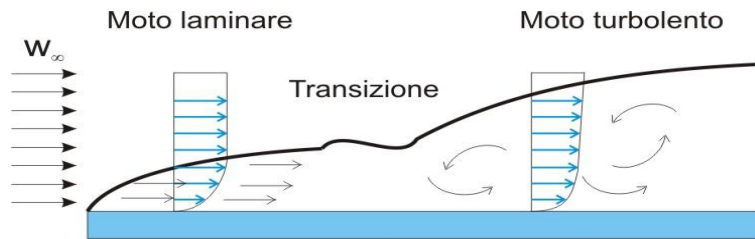
Per i fluidi in tubi, l'abaco di Moody consente una facile individuazione e quantificazione del regime di moto, per via diretta o inversa, prevedendone la dipendenza da varie ipotesi di modello e svariati parametri anche di tubo (rugosità, materiale...) e non solo dalle forze agenti su esso. Le traiettorie dei flussi, al variare delle condizioni fluidodinamiche:



**Figura 16: Flusso laminare**

Quando il moto *laminare*, le particelle di fluido hanno traiettorie regolari e ordinate, secondo delle specifiche linee di flusso; se il moto è *turbolento*, esse seguono traiettorie tortuose, con una legge caotica e

casuale; in tale ultimo caso, le grandezze fisiche locali variano nel tempo in maniera irregolare. Si genera quella che è definita come *instabilità della turbolenza* e diventa pertanto necessario considerare l'incidenza delle fluttuazioni da essa prodotte sul comportamento medio del fluido. Dal punto di vista fisico, l'effetto della turbolenza si manifesta attraverso l'incremento della diffusione molecolare e della dissipazione energetica.



**Figura 17: Dal flusso laminare al flusso turbolento, profili**

Dal punto di vista fisico, l'effetto della turbolenza si manifesta attraverso l'incremento della diffusione molecolare e della dissipazione energetica. I profili di moto turbolento si sviluppano in relazione a scale dimensionali diverse, da quella legata alla geometria caratteristica del particolare sistema fisico fino alle tipiche dimensioni minime universali stabilite da Kolmogorov [1941], che assumono la forma di grappoli di vortici che si compenetrano in maniera continua (teoria della cascata dell'energia).

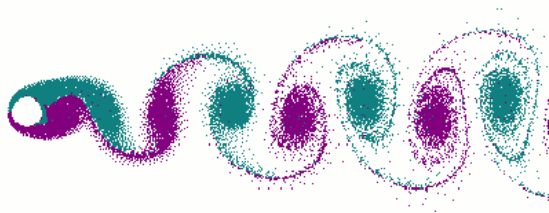


**Figura 18 Cascata dell'energia**



---

La teoria del caos e le sue innumerevoli forme di presenza.



**Figura 4:** Scia vorticososa di von Karman



**Figura 19** Vortice di una estremità alare prodotto da un aeroplano



**Figura 20** Notte stellata Vincent Van Gogh 1889, Museum of Modern Art ,New York

Se le dimensioni delle strutture vorticosose sono proprie delle condizioni di scala di lunghezza di Kolmogorov, avviene la dissipazione dell'energia cinetica in energia interna del fluido: i gradienti di velocità sono tanto elevati da essere direttamente proporzionali agli sforzi viscosi, così l'energia cinetica del flusso viene dissipata in energia interna del fluido. A tale valore di scala, sono significativi gli effetti molecolari.

---

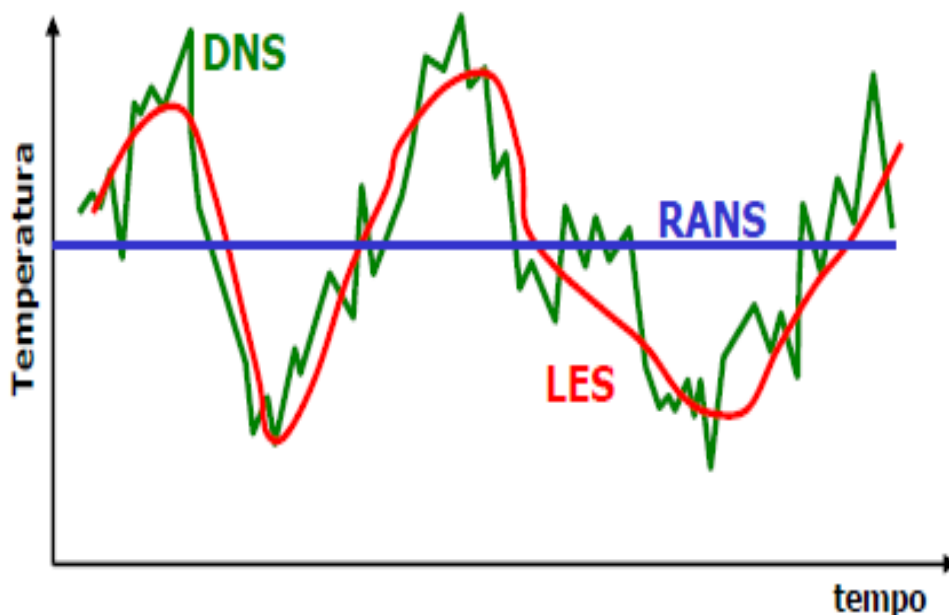
## 2. I metodi di turbolenza per la simulazione: DNS; RANS; LES.

Dal punto di vista computazionale, per la simulazione, il moto turbolento viene elaborato secondo alcuni noti metodi:

- **il metodo DNS:** Direct Numerical Simulation – il più accurato. Consente la descrizione rigorosa del moto attraverso le equazioni di Navier Stokes fino alle più piccole scale di turbolenza. E' utile solo per studiare problemi semplici perché oneroso dal punto di vista computazionale.
- **il metodo RANS:** Reynolds Averaged Navier-Stokes – molto utilizzato nelle applicazioni pratiche affronta il problema del flusso turbolento dalle equazioni di Navier Stokes, derivando delle equazioni mediate nel tempo. Per la soluzione di molte applicazioni pratiche, è spesso sufficiente conoscere le grandezze medie, partendo dalle equazioni di Navier Stokes, così si snellisce moltissimo il carico di calcolo richiesto, che è poi quello di una DNS. Ancor di più che il metodo RANS consente anche schematizzazioni bidimensionali e stazionarie, mentre non è possibile farlo usando il metodo DNS. Le RANS differiscono dalle equazioni di Navier Stokes per **la divergenza del tensore** degli sforzi di Reynolds i quali però, in particolare sono del tutto fittizi rispetto alla realtà fisica ed esprimono esclusivamente il trasferimento di energia cinetica del moto medio alle strutture turbolente. Il tensore di Reynolds, aggiunge altre sei incognite al problema e quindi serve risolverlo attraverso modelli per le fluttuazioni turbolente, che riproducano l'azione dei termini fluttuanti (problema di chiusura della turbolenza). I principali modelli di turbolenza sono definiti "dissipativi", come infatti la turbolenza è un fenomeno intrinsecamente dissipativo, e non è semplice generarli, sia per il limite di voler ricoprire il più ampio spettro di turbolenza possibile che per la forte ipotesi imposta di allineamento degli autovettori dei tensori (dello sforzo di Reynolds e della parte simmetrica del tensore gradiente di velocità) del modello di Navier Stokes. Le più piccole scale di turbolenza, secondo gli studi di Kolmogorov, sono isotrope e universali e presentano le stesse proprietà, indipendentemente dalla direzione di osservazione, in tutte le correnti turbolente e non presentano vincoli di stazionarietà per le condizioni al contorno mentre le strutture turbolente di

dimensione maggiore hanno un comportamento dinamico fortemente dipendente dalla corrente turbolenta in esame. Per riportare le diverse scale di turbolenza, i modelli vengono calibrati ed esistono in letteratura dei “numeri magici” per farlo. Il parametro caratteristico *viscosità cinematica turbolenta*, variabile nello spazio e nel tempo, consente di ridurre il problema tensoriale ad uno scalare, introducendo l’allineamento degli autovettori di deviazione nel tensore degli sforzi di Reynolds e della parte simmetrica del tensore gradiente di velocità; l’ipotesi di allineamento degli autovettori dei tensori in questione, tuttavia, non trova giustificazioni teoriche né sperimentali, perché essi sono, nelle condizioni di studio, quasi sempre disallineati e ciò comporta diversità tra soluzione calcolata e quella misurata. Le RANS con chiusura k-epsilon costituiscono il modello di turbolenza più diffuso; esso fu sviluppato nel 1972 da Launder e Spalding del gruppo dell’Imperial College di Londra.

- **Il metodo LES:** Large Eddy Simulation - intermedio per accuratezza tra il metodo RANS e il metodo DNS.



Il modello flumelet studiato con il codice ANSYS Fluent, segue il metodo RANS.



<b>NOTA : le scale di Kolmogorov</b>		
<b>Scala della lunghezza</b>	<b>Scala di tempo</b>	<b>Scala di velocità</b>
$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{4}}$	$\tau_\eta = \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\mu_\eta = (\nu\varepsilon)^{\frac{1}{4}}$
<p>Andrej Nikolaevič Kolmogorov , nel 1941, introdusse l'idea che le scale più piccole per descrivere la turbolenza fossero universali, simili per ogni fluido turbolento e dipendenti solo dai due parametri <math>\varepsilon</math> :quantità media di energia dissipata per unità di massa nell'unità di tempo e <math>\nu</math>: viscosità cinematica del fluido, procedendo con un ragionamento di analisi dimensionale. I parametri sono considerati al loro valor medio, pertanto si tratta di una teoria di campo che definisce il concetto di <i>cascata dell'energia</i>, assumendo quale fondamento che, qualunque sia la scala di una forzante turbolenta, l'energia che essa comporta si riversi su scale sempre più piccole. Questo fenomeno è ben osservabile dalla scia di un corpo tozzo in un campo turbolento, che produce vortici sempre più piccoli allontanandosi progressivamente da esso.</p>		

### 3. Fluidodinamica in una combustione

Una serie di fattori significativi sono da considerare per una reazione di combustione:

- i limiti di infiammabilità
- la tipologia di accensione: autoignizione, accensione per innesco...
- i regimi di combustione: detonativo; deflagrativo...
- la tipologia di flusso: laminare, turbolento.
- eventuali cambi di fase presenti
- la stabilità della fiamma
- le interazioni fiamma-pareti
- l'ancoraggio della fiamma

Nella maggior parte delle applicazioni industriali, si considerano flussi reattivi in condizioni turbolente. E' quindi indispensabile una loro comprensione e riproduzione tramite modelli numerici.

La fluidodinamica delle reazioni chimiche si studia prevalentemente servendosi del metodo RANS. Il relativo modello matematico , tuttavia, è di non semplice soluzione perché intrinsecamente non lineare; nel

---

termine sorgente reattivo, ad esempio, la legge di Arrhenius (1889), esprime la costante cinetica in relazione esponenziale alla variazione di temperatura:  $k = k_0 * e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$ . La turbolenza, produce fluttuazioni dei parametri intorno ad un valore medio temporale.

Il termine sorgente chimico, diventa impreciso se i valori di concentrazione e di temperatura vengono valutati come valori medi; trascurare completamente gli effetti della turbolenza comporta commettere un errore considerevole. La natura esponenziale della legge di Arrhenius, attraverso la quale sono espresse le costanti cinetiche delle reazioni, infatti, se rende particolarmente delicata la chiusura del termine reattivo anche in situazioni isoterme, è ancora più incidente nel caso di reazioni di combustione in condizioni turbolente.

Negli ultimi cinquant'anni, sono stati sviluppati diversi criteri per definire gli scambi reciproci tra cinetica e turbolenza e quelli più consolidati, ad ora, trattano le condizioni asintotiche e cioè le reazioni chimiche molto veloci rispetto ai tempi di turbolenza oppure, al contrario, quando il chimismo è molto più lento rispetto alla miscelazione turbolenta. Per tutte le situazioni intermedie, caratterizzate da tempi caratteristici dei processi chimici e fenomeni di dissipazione turbolenta di ordine di grandezza simile, quando serve anche maggiore attenzione per comprendere i reciproci limiti e la reciproca influenza di chimismo e fluidodinamica, non sono stati ancora messi a punto dei modelli soddisfacenti per accuratezza e basso impatto di calcolo. Nel metodo RANS, i modelli che esprimono il rapporto tra cinetica e turbolenza sono suddivisibili in due classi:

- RRA: *Reaction Rates Approach*;

- PVA: *Primitive Variables Approach*.

Il modello delle velocità di reazioni RRA, che comprende i modelli Eddy Dissipation, Eddy Dissipation-Finite Rate e Eddy Dissipation Concept, agisce attraverso la schematizzare dei soli termini sorgente delle equazioni di trasporto che definiscono il sistema, così da dover risolvere una unica equazione di trasporto per tutte le specie in esame. Il metodo delle variabili primitive, PVA, a cui appartengono modelli come lo Steady Laminar Flamelet Model e lo Unsteady Laminar Flamelet Model, valuta la soluzione delle equazioni

---

di trasporto solo per un numero ristretto di variabili fondamentali che risultano quelle che permettono di descrivere univocamente i campi di concentrazione e di temperatura.

#### 4. Fluidodinamica e chimica della combustione

Nella combustione, uno dei problemi più complessi consiste nel definire una accurata descrizione delle interazioni tra cinetica e turbolenza sia per la dipendenza fortemente non lineare dalla temperatura delle espressioni cinetiche sia anche perché le reazioni chimiche di combustione hanno tempi caratteristici che coprono un intervallo molto ampio, che arriva fino alle condizioni di miscelazione molecolare. I tempi chimici caratteristici di una reazione chimica sono dati dagli autovalori  $\lambda_i$  della matrice Jacobiana delle velocità di formazione (Fox, 2003) di una specie. Il generico elemento di una matrice Jacobiana  $N_c \times N_c$ , in condizioni isoterme,  $J_{i,j}$  è funzione della velocità di formazione di una specie  $R_i$  rispetto alla concentrazione di una specie  $C_j$ , secondo la relazione:

$$J_{i,j} = \frac{\partial R_i}{\partial C_j} \quad i, j = 1 \dots N_c \quad (4.2)$$

Gli autovalori, perciò, sono dipendenti, istante per istante, dalla concentrazione delle specie in esame e la relazione tra tempi chimici caratteristici ed autovalori é:

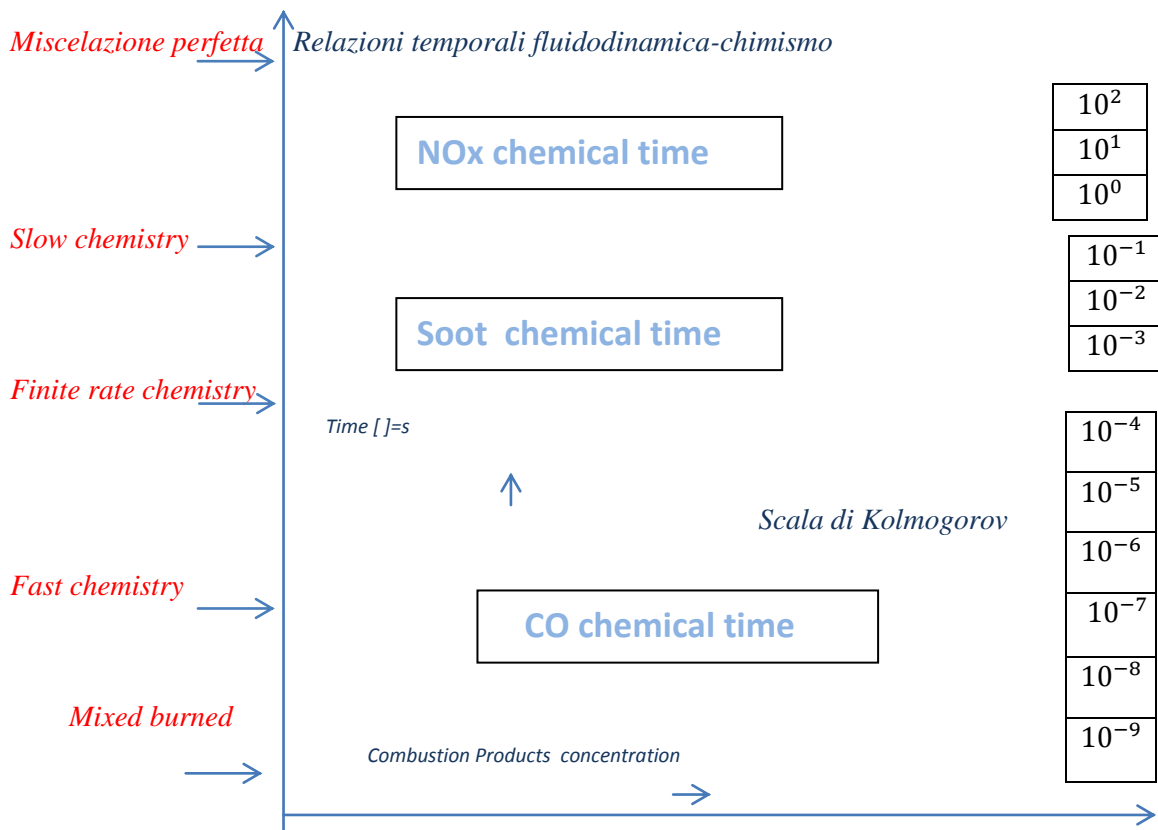
$$\tau_{c,i} = \frac{1}{|\lambda_i|} \quad (4.3)$$

Tempi caratteristici elevati, dati da valori molto piccoli degli autovalori dello jacobiano, corrispondono a condizioni chimiche lente (*slow chemistry*) e valori grandi degli autovalori porteranno a tempi chimici caratteristici piccoli esprimendo condizioni di chimica veloce (*fast chemistry*).

Nei processi di combustione, i tempi chimici caratteristici coprono un intervallo temporale molto ampio, che si estende per oltre dieci ordini di grandezza: si possono avere sia reazioni caratterizzate da tempi dell'ordine di  $10^{-9}$  s che altre con tempi dell'ordine di  $10^2$  s. Il diagramma riportato, consente di osservare la corrispondenza tra i valori del numero di Reynolds e i regimi chimici di reazione e le evoluzioni di reazione in una combustione, nei tre regimi fondamentali di *fast chemistry* – quando il tempo chimico caratteristico è

più piccolo del tempo fluidodinamico dei vortici di Kolmogorov- *slow chemistry* - quando il tempo chimico caratteristico maggiore di quello fluidodinamico – e *finite rate chemistry*, condizione intermedia tra le precedenti. Il valore del numero di Damköhler  $Da$ :  $Damkhöler = \frac{\text{tempo di miscelazione}}{\text{tempo di reazione}}$ , consente di definire questo regime. All'ambiente camera di combustione di microturbina, corrisponde  $Da \gg 1$  per la rapidità, rispetto alle condizioni di miscelazione, delle reazioni di combustione.

Nell'intervallo fluidodinamico tra  $10^0$  e  $10^{-6}$  circa, lambendo gli estremi degli intervalli fluidodinamici di *slow chemistry* e di *fast chemistry*, si verificano le varie reazioni di formazione degli NOx, ceneri e CO.



---

## 5. Fiamme premiscelate e fiamme diffusive

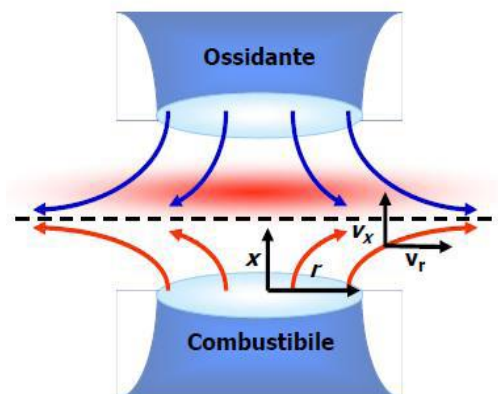
In un bruciatore, combustibile e comburente possono giungere già miscelati nell'opportuno rapporto relativo oppure separatamente, ciascuno puro e miscelarsi in loco. Supponendo condizioni laminari di flusso, si genereranno in corrispondenza:

- Fiamme premiscelate
- Fiamme diffusive

Specie in campo industriale, le fiamme diffusive sono molto comuni per motivi di sicurezza: combustibile e comburente, per evitare ignizioni indesiderate all'esterno, sono separati prima di entrare nel bruciatore o nella camera di combustione. I fenomeni di diffusione, incidono in maniera significativa sulla reattività nella fiamma; per questo motivo, il modello di fiamma diffusiva costituisce uno strumento molto importante per la comprensione anche dei meccanismi cinetici di combustione. Un parametro significativo che distingue i due tipi di fiamma è dato dal rapporto tra portata alimentata di combustibile, rispetto al valore stechiometrico di esso:  $F = \frac{m_{\text{combustibile alimentato}}}{m_{\text{combustibile stechiom}}}$ . In una fiamma premiscelata, esso è un valore costante e predefinito mentre varia con la posizione e in relazione al grado di miscelazione raggiunto dai componenti in una fiamma diffusiva.

## 6. Una fiamma a (contro)diffusione

Da due ugelli coassiali affacciati, vengono separatamente alimentati i flussi di combustibile e comburente:



Per il modello di combustione, accade che i reagenti si miscelano *mentre* reagiscono.

La frazione di miscelamento  $Z = \xi = \frac{\beta - \beta_1}{\beta_2 - \beta_1}$ , è espressa in funzione di un rapporto di variabili conservative.  $\beta$ , è la generica variabile conservativa e, per la comprensione, il pedice 1 ad essa apposto nella relazione, è per riferirla al valore che la essa assume nel getto che trasporta il combustibile; il pedice 2, per il valore che la stessa assume nel getto che trasporta l'ossidante.

Attraverso la frazione di miscelamento  $Z$ , si caratterizza e si quantifica l'avanzamento della combustione. Variabili conservative possono essere, ad esempio, la frazione di massa di una o più specie atomiche o l'entalpia totale.

In un volume di controllo, fissata la densità  $\rho$  della specie, la frazione di massa di tutto il carbonio e di tutto l'idrogeno atomico della totalità delle specie molecolari si indica, ad esempio, con  $Y(C, H)$ :

$$Y(C, H) = \sum \alpha_{C,i} \frac{m_C}{m_i} Y_i + \sum \alpha_{H,i} \frac{m_H}{m_i} Y_i \quad (4.4)$$

La frazione di massa di tutto l'ossigeno atomico, legato o meno alle varie specie presenti:

$$Y(O) = \sum \alpha_{O,i} \frac{m_O}{m_i} Y_i \quad (4.5)$$

I parametri:  $\alpha_{C,i}$ ;  $\alpha_{H,i}$ ;  $\alpha_{O,i}$  indicano, rispettivamente, il numero di atomi di carbonio C; di idrogeno H e di ossigeno O presenti nella specie i-esima.

La specie  $Y(C, H)$  corrisponde, pertanto, alla frazione di massa di combustibile complessiva, reagita o meno, nel volume di controllo in esame; la si può indicare anche come **Ycomb**, così come si può indicare come **Yossid** l'ossidante.

$$Z_{fuel} = \xi = \frac{Y(C, H) - Y(C, H)_2}{Y(C, H)_1 - Y(C, H)_2} = \frac{Y(C, H)}{Y(C, H)_1} \quad \text{se tutto il combustibile nel getto 1} \quad (4.6)$$

$$Z_{oxi} = x_o = \frac{Y(O) - Y(O)_2}{Y(O)_1 - Y(O)_2} = \frac{Y(O)}{Y(O)_2} \quad \text{tutto l'ossidante nel getto 2} \quad (4.7)$$

Se accade che  $Z_{fuel} = Z_{oxi}$  si verifica una condizione di *equidiffusione*. Il campo di moto di tale sistema presenterà una configurazione con simmetria assiale. In un piano ortogonale all'asse di moto, *il piano di ristagno*, la velocità dei flussi si annulla.

Usando la regola della leva, considerando la distanza  $D$  tra gli ugelli, da un bilancio di quantità di moto si riesce ad individuare il piano di ristagno:

$$\frac{\rho_c v_c^2}{x_{sp}} = \frac{\rho_o v_o^2}{D - x_{sp}} \quad (4.8)$$

Esso è espresso attraverso le densità di combustibile e di ossidante, rispettivamente:  $\rho_c$  e  $\rho_o$  e le loro velocità di flusso  $v_c$  e  $v_o$  ma viene trascurata la dipendenza della velocità dei flussi dalla temperatura, perché, altrimenti, il calore liberato per effetto della reazione, per l'incremento di temperatura che produce, ridurrebbe la densità delle specie gassose e, dal principio di conservazione della massa, ciò comporterebbe un incremento delle velocità del flusso.

La posizione di esso  $x_{sp}$ :

$$x_{sp} = \frac{D}{1 + \frac{\rho_o v_o^2}{\rho_c v_c^2}} \quad (4.9)$$

Il fronte di fiamma, si trova nel luogo dei punti in cui la miscela è alla composizione stechiometrica e non è detto che corrisponda al piano di ristagno, anzi spesso la fiamma si sviluppa tra l'ugello di alimentazione dell'ossidante e il piano di ristagno perché, molto spesso, le condizioni di miscela stechiometrica si raggiungono apportando una massa di comburente maggiore di quella di combustibile. Il picco di temperatura è collocato in corrispondenza del fronte di fiamma, così anche i valori massimi di concentrazione dei prodotti di ossidazione completa:  $H_2O$  e  $CO_2$ . I picchi di concentrazione per i prodotti di pirolisi e i radicali, si trovano invece in corrispondenza dei piani di ristagno, in cui è maggiore il tempo di permanenza delle specie reagenti e la temperatura è opportunamente alta da consentire le dovute reazioni. Le specie di ossidazione intermedia:  $H_2$  e  $CO$ , presentano valori massimi di concentrazione nella posizione compresa tra il piano di ristagno e fronte di fiamma.

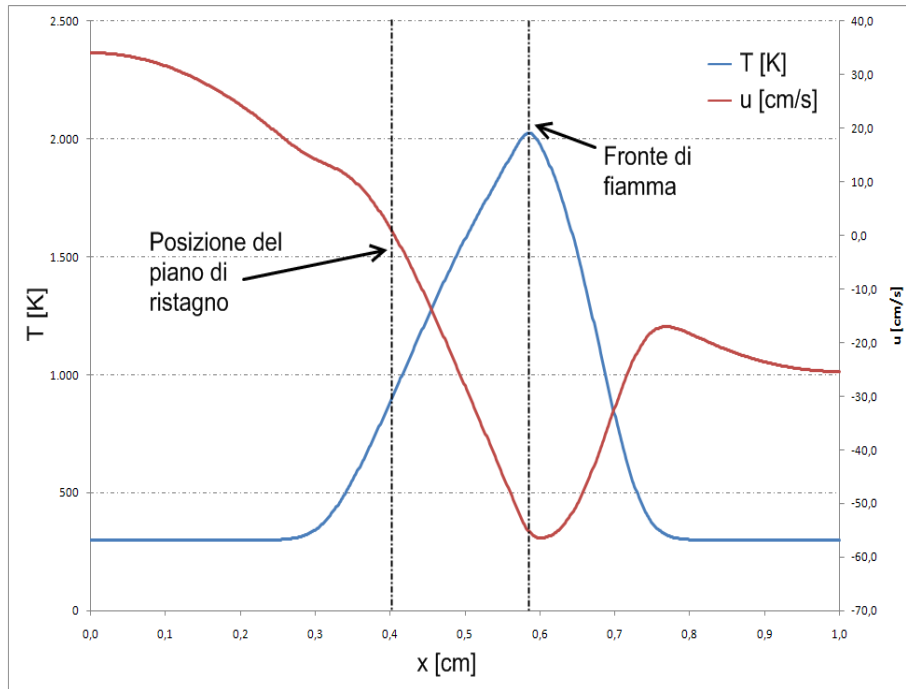


Figura 6- fiamma puramente diffusiva: profilo di temperatura; profilo di velocità assiale

## 7. Lo Strain rate di una fiamma a controdiffusione

In una fiamma a (contro) diffusione, un parametro fisico importante è lo strain rate  $\kappa$  che si ricava dal gradiente della velocità assiale delle specie nella zona di ristagno.

Il valore di esso si può stimare conoscendo le caratteristiche delle portate di alimento: le  $v_o$  e  $v_c$ , velocità di ossidante e di combustibile, le densità  $\rho_o$  e  $\rho_c$  e distanza  $D$  tra gli ugelli (Oltén e Senkan, 1999) anche se la determinazione esatta viene dalla soluzione dell'equazione di quantità di moto delle specie.

Lo strain rate  $\kappa$  della fiamma:

$$\kappa = \frac{2v_o}{D} * \left( 1 + \frac{v_c}{v_o} * \left( \frac{\rho_c}{\rho_o} \right)^{0.5} \right) \quad (4.10)$$

per dimensioni è l'inverso di un tempo ( $\frac{1}{sec}$ , una frequenza), infatti corrisponde al reciproco del tempo di residenza dei flussi nella zona di fiamma. All'aumentare delle velocità di ingresso delle specie dagli ugelli, lo strain rate della fiamma cresce e schiaccia il fronte di fiamma verso la zona di ristagno (spinge il picco termico che rappresenta il fronte di fiamma verso la zona di ristagno), producendo un assottigliamento della zona di reazione. Quando cresce la velocità di ingresso dei flussi, può anche accadere che la fiamma possa



---

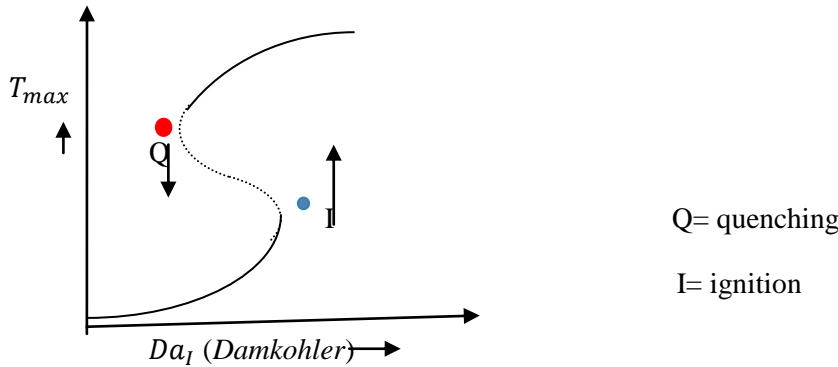
spegnerli per lo sbilanciamento a favore del contributo termico di conduzione rispetto a quello di generazione, dovuto alla reazione chimica, nel bilancio di energia sulla fiamma. Si viene a creare una eccessiva dissipazione di calore verso l'esterno della fiamma.

## 8. Il modello “LAMINAR FLAMELETS”

Quando si descrive una fiamma non premiscelata, a volte è necessario comprendere anche gli effetti di non equilibrio. Il modello laminar flamelets si rivela ideale specialmente per lo studio delle emissioni, in modo speciale per la formazione degli ossidi di azoto che, sviluppandosi attraverso una reazione endotermica, si producono più lentamente che tutti gli altri prodotti di combustione.

Si definiscono *flamelets* gli strati reattivi-diffusivi molto sottili, intrappolati in un campo di flusso turbolento di per sé altrimenti non reagente che, per effetto dell'accensione della miscela e dell'incremento di temperatura che ne proviene, sono interessati da processi chimici accelerati. Per la combustione del metano, ad esempio, la scala temporale di determinazione della velocità nello strato di consumo del combustibile è stata stimata alla fine della sezione 1.6 del Peters attraverso delle relazioni tra le equazioni cinetiche e le costanti di equilibrio termodinamico riguardo agli step di reazione di ossidazione del metano, per tutti gli intermedi coinvolti. Gli effetti della reazione si concentrano consumando lo strato più interno di combustibile, perché i tempi caratteristici di tale reazione sono rapidissimi. Se lo strato è sottile rispetto alla dimensione di un vortice di Kolmogorov, esso viene vincolato all'interno di un campo di flusso quasi laminare prodotto da tale vortice, da qui si giustifica il motivo per cui la relativa struttura viene denominata *laminar flamelet*. Se, piuttosto, la turbolenza è tanto intensa che i vortici di Kolmogorov diventano molto più piccoli che lo strato interno di reazione, allora essi possono penetrare in esso fino anche a distruggerlo. In tali condizioni, diventa probabile che la fiamma possa estinguersi.

Quando la temperatura raggiunge valori vicino al ramo di equilibrio, dal punto I, la reazione diventa molto rapida.



La zona di reazione si concentra in uno strato di gas molto piccolo, di dimensioni minori che quelle caratteristiche di Kolmogorov. Il modello viene studiato considerando un metodo di trasporto di una funzione probabilità di densità pdf ma esistono altri metodi, come quello dei momenti e considerazioni di carattere statistico basate sulla posizione della superficie della fiamma ubicata nello strato più interno di reazione o sui reagenti, espressi come scalari. La posizione in tale superficie di fiamma (iso-superficie) di quantità scalari non reagenti si individua attraverso un idoneo campo di equazioni. E' possibile considerare fenomeni di allontanamento dalle condizioni di equilibrio chimico, oltre che di estinzione della fiamma per lo *strain* che viene prodotto dalla turbolenza. La velocità di reazione, è considerevole nelle zone caratterizzate da condizioni stechiometriche di fiamma, individuate dal valore della frazione di miscelamento  $Z = Z_{stechiometrico}$ ; si riduce moltissimo quando ci si allontana dalle condizioni stechiometriche. Una equazione di bilancio di materia relativamente a ciascuna specie  $i$ -esima di una miscela reagente e una di energia, in termini di variazione di temperatura, espresse in funzione della frazione di miscela  $Z$  (Pitsch & Peters, 1998), descrivono il modello di fiamma laminare diffusiva:

$$\frac{1}{2} \rho \chi \frac{1}{Le_i} \frac{\partial^2 \omega_i}{\partial Z^2} + \dot{\Omega}_i - \frac{1}{2} \frac{\partial \omega_i}{\partial Z} \left[ \rho \chi \frac{1}{Le_i^2} \frac{\partial Le_i}{\partial Z} - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{Le_i} \right) \left( \frac{\partial \rho \chi}{\partial Z} + \rho \chi \frac{\hat{c}_p}{\lambda} \frac{\partial}{\partial Z} \left( \frac{\lambda}{\hat{c}_p} \right) \right) \right] = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{2} \rho \hat{c}_p \chi \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \sum_{i=1}^{N_s} \widehat{H}_i \dot{\Omega}_i + \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial Z} \left[ \frac{\partial \hat{c}_p}{\partial Z} + \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{Le_i} \hat{c}_{p,i} \frac{\partial \omega_i}{\partial Z} \right] + \dot{Q}_{rad} = 0 \quad (4.12)$$

Nella equazione di bilancio di energia, la  $Q_{rad}$  esprime il flusso termico emesso per irraggiamento, che si può calcolare utilizzando un adeguato modello, di solito, si usa al proposito il modello *optically-thin*.

Attraverso la frazione di miscela  $Z$ , è possibile esprimere un modello semplificato del problema e di ridurre il numero delle variabili.

Le relazioni:  $T = T(Z, t)$  e  $Y_k = f(Z, T)$   $k=1,...,M$ , (4.13); (4.14)

funzioni di temperatura e di frazione massica di ciascuna specie, definiscono la struttura della fiamma.

Un cambio di variabili nella equazione di bilancio di materia, porterà alla equazione:

$$\rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} + Y_k \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial Y_k}{\partial Z} \left[ \rho \frac{\partial Z}{\partial t} + \rho u \frac{\partial Z}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \rho D \frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) \right] = \omega_k + \rho D \left( \frac{\partial}{\partial x_i} Z \frac{\partial}{\partial x_i} Z \right) \frac{\partial^2 Y_k}{\partial Z^2} \quad (4.15)$$

I termini nelle parentesi al primo membro si annullano, perché sono conservative tanto la massa quanto e la mixture fraction  $Z$ .

Se si denomina *velocità di dissipazione scalare* - dimensionalmente corrisponde ad una frequenza, un *rate* - la quantità:

$$\chi = 2D \left( \frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)^2 \quad (4.16)$$

l'equazione di bilancio di materia e quella di bilancio di energia possono scriversi:

$$\rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} = \omega_k + \frac{1}{2} \rho \chi \frac{\partial^2 Y_k}{\partial Z^2} \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \omega_T + \frac{1}{2} \rho \chi \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \quad (4.18)$$

Le relazioni (4.17) e (4.18) esprimono le *flamelet*.

Le relazioni delle flamelet appena indicate, costituiscono i pilastri della teoria delle fiamme diffusive.

E' indispensabile fornire una definizione qualitativa efficiente del parametro di controllo *velocità di dissipazione scalare*  $\chi$ . Esso valuta la miscelazione molecolare e per dimensione corrisponde all'inverso del tempo di diffusione molecolare.

Se la velocità di diffusione è data da:

$$V_d = D_z |\vec{\nabla Z}| \quad (4.19)$$

$$\text{e la diffusione si sviluppa in una regione di lunghezza } l_d = |\vec{\nabla Z}|^{-1} \quad (4.20)$$

il tempo caratteristico di diffusione si definisce con il rapporto:

$$\tau_\chi = \frac{V_d}{l_d} = \frac{1}{D_z |\vec{\nabla Z}|^2} = \frac{2}{\chi} \quad (4.21)$$

Dove:

$$\chi = \chi_{stech} \frac{\Phi(Z)}{\sqrt{\Phi(Z_{stech})''^2}} \quad (4.22)$$

Quando si sia stabilito un meccanismo chimico e siano fissate le condizioni al contorno, si possono ottenere le frazioni massiche di tutte le specie in funzione di  $Z$  e di  $\chi(Z)$  e sono date da :

$$Y_k = F_{Y_k}(Z; \chi(Z)). \quad (4.23)$$

Una soluzione pratica utile, sarebbe nel prendere come valore di riferimento il valore del parametro di velocità di dissipazione scalare alle condizioni stechiometriche e rapportarlo al valore normalizzato, sempre rispetto alle condizioni stechiometriche, della distribuzione di probabilità della frazione di miscela  $\Phi(Z)$ .

---

## 9. Modello FPV: Flamelet Progress Variable

Nel caso stazionario, la soluzione delle equazioni flamelet si rappresenta graficamente attraverso una curva s-shapes come quelle che esprimono il fenomeno di combustione in funzione dell'innalzamento di temperatura e del parametro Damkholer. Nel caso, la curva s-shape è funzione della temperatura massima del sistema e dell'inverso del logaritmo della velocità di dissipazione scalare  $\chi$  e anche in tal caso si possono osservare zone di stabilità o di instabilità di combustione.

Ogni stato chimico  $Y_k = F_k(Z, \chi)$ , è rappresentato da una singola flamelet.

La s-curve, viene univocamente definita dalla proiezione verticale della curva corrispondente all'asse  $\chi = \chi_{stech}$  di una equazione di trasporto, funzione di un parametro di avanzamento della reazione come ad esempio la concentrazione C di una delle specie prodotta nella reazione:

$$C = Y_{CO_2} + Y_{H_2O} + Y_{H_2} + Y_{CO}.$$

somma, ad esempio, delle frazioni massiche dei prodotti principali di reazione, l'equazione di trasporto:

$$\Psi = C(Z = Z_{stech}). \quad (4.24)$$

può avere una forma più semplice. In maniera rigorosa, sarebbe necessario definire modelli non banali per i flussi turbolenti per scrivere l'equazione di trasporto  $\Psi$ . Per lungo tempo, si è proceduto con la considerazione grossolana che la somma delle frazioni massiche dei prodotti principali di reazione, desse una buona informazione sull'avanzamento dello stato di sistema. Si può definire una libreria delle grandezze termodinamiche coinvolte, *che è quanto implementato dal codice Ansys Fluent utilizzato*, in funzione della coordinata assiale Z della funzione di trasporto  $\Psi$  della grandezza termodinamica, piuttosto che in funzione della velocità della coordinata assiale Z e della dissipazione scalare  $\chi = \chi(Z)$ . Con un cambio di variabili sulla equazione di trasporto, relazione che esprime da funzione di trasporto a mezzo della funzione di *avanzamento dello stato di sistema* (o di progresso) C:  $C = F_C(Z, \Psi)$ . (4.25)

L'equazione di trasporto della C è data da:

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{u} C) = \vec{\nabla}(\rho D_C \vec{\nabla} C) + \rho \dot{\omega}_C \quad (4.26)$$

---

Nel modello FPV, la funzione  $F_C$  si assume che sia invertibile, così:  $\Psi = F_C^{-1}(Z, C)$  (4.27)

così il calcolo delle specie chimiche, si può esprimere attraverso una funzione termodinamica scalare:

$$\zeta = F_\zeta(Z, F_C^{-1}(Z, C)) . \quad (4.28)$$

Il calcolo delle proprietà termo-fluidodinamiche di una fiamma laminare diffusiva resta quindi completamente individuato, indipendentemente dal numero di specie chimiche considerate, attraverso solo tre equazioni aggiuntive: una per la  $Z$ , una per la  $T$  e una per la  $C$ .

## 10. Equazioni flamelet per le fiamme non premiscelate turbolente

*Un approccio RANS, equazioni di Navier Stokes mediate secondo Favre, la definizione di un modello di turbolenza.-* Da possibili modelli di turbolenza: il  $k-\epsilon$  di Jones Lauder, definisce la relazione tra energia cinetica turbolenta e velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta di tipo standard o rimaneggiata ed è opportuno per getti con ricircolazioni, rotazioni o separazioni; il modello  $k-\omega$ , di Wilcox, dove  $\omega$  è la velocità di dissipazione di turbolenza specifica, contiene le modifiche opportune perché sia valido per situazioni con basso numero di Reynolds e fluido comprimibile e quando espresso come  $k-\omega$  SST (Shear – Stress-Transport) definisce meglio le prestazioni in prossimità di pareti e migliora la definizione di viscosità turbolenta rispetto al gradiente di velocità turbolenta.

*Considerando il modello di turbolenza  $k-\omega$  :*

l'espressione della media della velocità netta di produzione della generica specie  $i$ :  $\overline{\omega_i}$  è un termine altamente non lineare e non è semplice esprimere in termini di  $Z$  e di  $T$  il valore della media secondo Favre per esso per il peso degli errori fluidodinamici, troppo grandi, dalla semplice sostituzione di  $Z$  e di  $T$  con i rispettivi valori delle medie. Se, invece, si sostituissero per  $Z$  e  $T$  i valori delle medie e delle relative fluttuazioni, il calcolo delle relative correlazioni statistiche sarebbe molto complesso. Per superare questa difficoltà, la soluzione viene utilizzando le fluttuazioni medie dei campi.

Il modello flamelet, non risolve la scala dei tempi e delle lunghezze delle reazioni chimiche; l'applicazione di questi concetti alla combustione turbolenta, consente il calcolo di temperatura e delle frazioni massiche delle specie non calcolando esplicitamente  $\overline{\dot{\omega}_i}$ .

Per la  $Z$  e la  $C$  :  $\tilde{Z}$  è la media ;  $\tilde{Z''^2}$  la varianza;  $\tilde{C}$  la media

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z})}{\partial t} + \vec{\nabla}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{Z}) = \vec{\nabla}(\bar{\rho}D_Z\vec{\nabla}Z) - (\bar{\rho}\tilde{u''Z''}) \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{C})}{\partial t} + \vec{\nabla}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{C}) = \vec{\nabla}(\bar{\rho}D_C\vec{\nabla}C) - (\bar{\rho}\tilde{u''C''}) + \bar{\rho}\overline{\dot{\omega}_C} \quad (4.30)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z''^2})}{\partial t} + \vec{\nabla}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{Z''^2}) = \vec{\nabla}(\bar{\rho}D_Z\vec{\nabla}\tilde{Z''^2}) - (2\bar{\rho}\tilde{u''Z''^2})\vec{\nabla}\tilde{Z} - \vec{\nabla}(\bar{\rho}\tilde{u''Z''^2}) - (\bar{\rho}D_Z\vec{\nabla}\tilde{Z''^2} * \vec{\nabla}\tilde{Z''^2}) \quad (4.31)$$

Alcune ipotesi esemplificative:

- il modello della velocità di dissipazione delle fluttuazioni sia lo stesso modo che la velocità delle

$$\text{medie : } \bar{\rho}\tilde{\chi}_t = \overline{(2\rho D_Z\vec{\nabla}\tilde{Z''^2} * \vec{\nabla}\tilde{Z''^2})} \quad (4.32)$$

- valga il modello della *simple gradient diffusion hypothesis* per i flussi turbolenti scalari che si esprime con le uguaglianze:

$$\triangleright (\bar{\rho}\tilde{u''Z''}) = -D_{\tilde{Z}}\vec{\nabla}\tilde{Z} ; \quad (4.33)$$

$$\triangleright (\bar{\rho}\tilde{u''Z''^2}) = -D_{\tilde{Z''^2}}\vec{\nabla}\tilde{Z''^2} \quad (4.34)$$

Le equazioni del modello, introducendo le ipotesi esemplificative effettuate, diventano:

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z})}{\partial t} + \vec{\nabla}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{Z}) = \vec{\nabla}[(D_{\tilde{Z}} + D_{\tilde{Z}}^t)\bar{\rho}\vec{\nabla}\tilde{Z}] \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{C})}{\partial t} + \vec{\nabla}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{C}) = \vec{\nabla}[(D_{\tilde{C}} + D_{\tilde{C}}^t)\bar{\rho}\vec{\nabla}\tilde{C}] + \bar{\rho}\overline{\dot{\omega}_C} \quad (4.36)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{C})}{\partial t} + \vec{\nabla}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{C}) = \vec{\nabla}[(D_{\tilde{C}} + D_{\tilde{C}}^t)\bar{\rho}\vec{\nabla}\tilde{C}] + \bar{\rho}\overline{\dot{\omega}_C} \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z''^2})}{\partial t} + \vec{\nabla}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{Z''^2}) = \vec{\nabla}[(D_{\tilde{Z''^2}} + D_{\tilde{Z''^2}}^t)\bar{\rho}\vec{\nabla}\tilde{Z''^2}] + 2\bar{\rho}D_{\tilde{Z}}^t(\vec{\nabla}\tilde{Z})^2 - \bar{\rho}\tilde{\chi}_t \quad (4.38)$$

La velocità di dissipazione delle fluttuazioni  $\chi = \chi(Z)$ , , incide sullo scalare  $Z$  così come la velocità specifica di dissipazione dell'energia cinetica  $\omega$  incide sul campo vettoriale  $\vec{u}$ . Se il tempo caratteristico di turbolenza del modello fluidodinamico è dato da:  $t_{fluidodin} = \frac{\kappa}{2\omega}$ , sarà, in base alla ultima osservazione:  $\tilde{\chi}_t = 2\frac{\varepsilon}{\kappa}\tilde{Z}''^2$  per il modello flamelet. La media e la varianza della funzione  $\tilde{P}(Z, C)$ , densità di probabilità congiunta di  $Z$  e di  $C$ , sono date da:

$$\tilde{\gamma}_i = \iint F_{\gamma_i}(Z, C) \tilde{P}(Z, C) dC dZ \quad (3.39)$$

$$\tilde{\gamma}_i''^2 = \iint (F_{\gamma_i}(Z, C) - \tilde{\gamma}_i)^2 \tilde{P}(Z, C) dC dZ \quad (4.40)$$

Assumendo che le funzioni PDF di  $Z$  e di  $C$  siano statisticamente indipendenti, si potrà scrivere la funzione probabilità congiunta, come prodotto della funzione probabilità condizionata della  $C$ , nota  $Z$ , per la funzione probabilità della  $Z$ :  $\tilde{P}(Z, C) = \tilde{P}(C|Z)\tilde{P}(Z)$ . (5.43)

In generale, che la PFD per una fiamma turbolenta non premiscelata si rappresenta con una distribuzione beta di  $Z$ ,  $\tilde{Z}$ ;  $\tilde{Z}''^2$ :

$$\tilde{P}(Z, C) = \beta(Z, \tilde{Z}, \tilde{Z}''^2) = \frac{Z^{a-1}(1-Z)^{b-1}}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \Gamma(a+b) \quad (4.41)$$

Con  $\Gamma$  funzione gamma di Eulero, e  $a, b$  parametri proporzionali a  $\tilde{Z}$ ; e a  $\tilde{Z}''^2$ .

Poiché ogni stato chimico è dato da una singola flamelet, possiamo assumere che la probabilità condizionata della  $C$ , nota  $Z$ :  $\tilde{P}(C|Z)$ , sia data da una distribuzione di Dirac:

$$\tilde{P}(C|Z) = \delta(C - \tilde{C}|Z) \quad (4.42)$$

Il valore della media condizionata  $(\tilde{C}|Z)$  nella espressione, corrisponde ad una soluzione delle flamelet

laminari e stazionarie, ad uno stato del tipo  $Y_k = F_k(Z, \chi)$ , da cui è possibile ricavare  $C(Z, \chi_{stech})$  e

quindi calcolarne il valor medio con :

$$\tilde{C} = \tilde{C}|Z = \int C(Z, \chi_{stech}) \tilde{P}(Z) dZ \quad (4.43)$$



---


$$L'equazione della media \text{ sar\`a: } \tilde{\gamma}_i = \iint F_{\gamma_i}(Z, C) \tilde{P}(Z, C) dC dZ = \tilde{\gamma}_i(Z; \tilde{Z}; \tilde{Z}'^2) = \iint F_{\gamma_i}(Z, C) \tilde{P}(Z, C) \delta(C - \tilde{C}|Z) dC dZ = \iint F_{\gamma_i}(Z, \tilde{C}) \tilde{P}(Z) dZ . \quad (4.44)$$

Quindi, sar\`a possibile organizzare tutte le grandezze termodinamiche in tabelle del tipo:

$$\tilde{Y}_k = \tilde{Y}_k(\tilde{Z}; \tilde{Z}'^2; \tilde{C}) \quad (4.45)$$

## 11. Applicazione delle tecniche CFD allo studio del combustore

Nel combustore lean premixed, il combustibile ha due diverse possibili zone di adduzione, localizzate, rispettivamente, nella zona pilot o nella zona main, attraverso, rispettivamente, sei e diciotto iniettori. Il flusso d'aria, proveniente dal diffusore, viene distribuito in tre direzioni: al liner, per refrigerare le pareti del bruciatore; allo swirler, dove \`e premiscelato con il combustibile; alla zona pilot, dove promuove la fiamma.

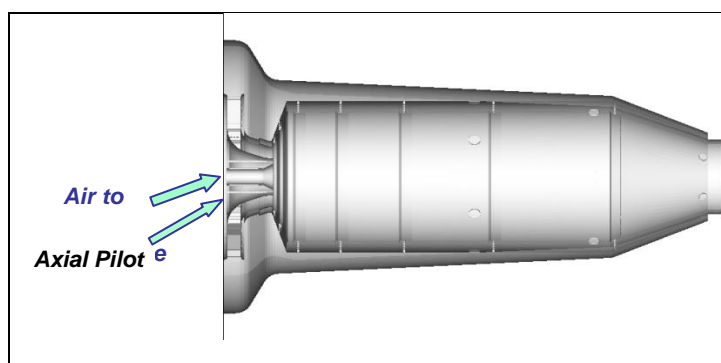


Figure 7 MGT combustion chamber, pilot ways

E nel combustore sono atte le condizioni operative indicate in tabella 2.

**Tabella 1: microturbina, caratteristiche**

MGT	
Length	1400 mm
Diameter	400 mm
Configuration	single-shaft
Speed Rotation	64000 rpm
$T_{\max in}$	1223 K
$\eta_{ad,radial\ compressor}$	0.75
$\eta_{ad,radial\ turbine}$	0.85
$\eta_{regenerating\ heat\ exchanger}$	0.90
$\eta_c$ combustion efficiency	0.98
Combustion Chamber Load Losses [%]	5
$P_M$ mechanical power to shaft	110 KW
$\eta_T$ , thermal efficiency	0.340
$T_{out}$	430 K

**Tabella 2: LAMINAR FLAMELET air and fuel flow rates ;T;P in pilot and main areas**

	fuel			air	
	pilot TS	main	liner	in primary	in main (c.C)
<b>Mass Flow rate</b>					
(kg/sec)	0.011235	0.223085	0.57386	0.000696	0.006264
<b>Temperature</b>					
(K)	907	907	907	300	300
<b>Pressure</b>					
( Pascal)	384400	384400	384400	577000	577000

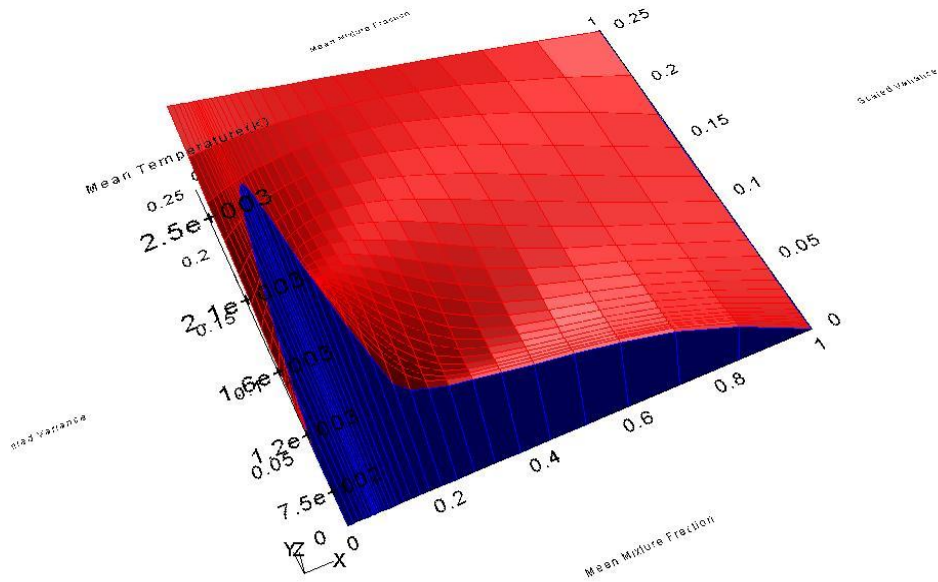
Un primo risultato conseguito è l'osservazione del comportamento nel combustore delle varie miscele gassose di cui si è studiato, da modello PaSR, il comportamento in funzione delle sole condizioni cinetiche ; nella tabella sottostante, il risultato da modello flamelet, con una simulazione eseguita usando il codice ANSYS Fluent12.1 e un set composto da 48 flamelets con 64 punti griglia, per temperature ed emissioni di NO. Si è voluto verificare la bontà di ciascuno dei combustibili gassosi differenti: gas naturale; gas da biomassa; da rifiuti solidi urbani e biogas, con composizioni relative riportate nella tabella 3 di alimento, e il comportamento degli stessi alla combustione e le emissioni in termini di NO.

**Tabella 3: MISCELE GASSOSE ALIMENTATE, COMPOSIZIONI**

<b>Fuels features GAS</b>	<b>Chemical Mixture</b>								<b>PM</b>	<b>LHV</b>
	Molar %								g/mole	Mj/kg
	<b>CH4</b>	<b>CO</b>	<b>C2H6</b>	<b>C3H8</b>	<b>C4H10</b>	<b>CO2</b>	<b>H2</b>	<b>N2</b>		
<b>Nat Gas</b>	0.92	0	0.037	0.01	0.0025	0.0015	0	0.029	17.34	47.2
<b>Nat Meth</b>	0.95658	0.00089	0.02053	0.00473	0	0	0	0.01727	16.64	51.93
<b>Biogas</b>	0.65	0	0	0	0	0.35	0	0	29.44	32.5
<b>Biom O</b>	0.18	0.33	0.02	0.02	0.02	0.1	0.25	0.08	21.92	19.2
<b>SW gas</b>	0.07	0.61	0.07	0.07	0	0	0.18	0	23.76	21.7

E le similitudini o le differenze di comportamento quando si considerino le condizioni fluidodinamiche di modello.

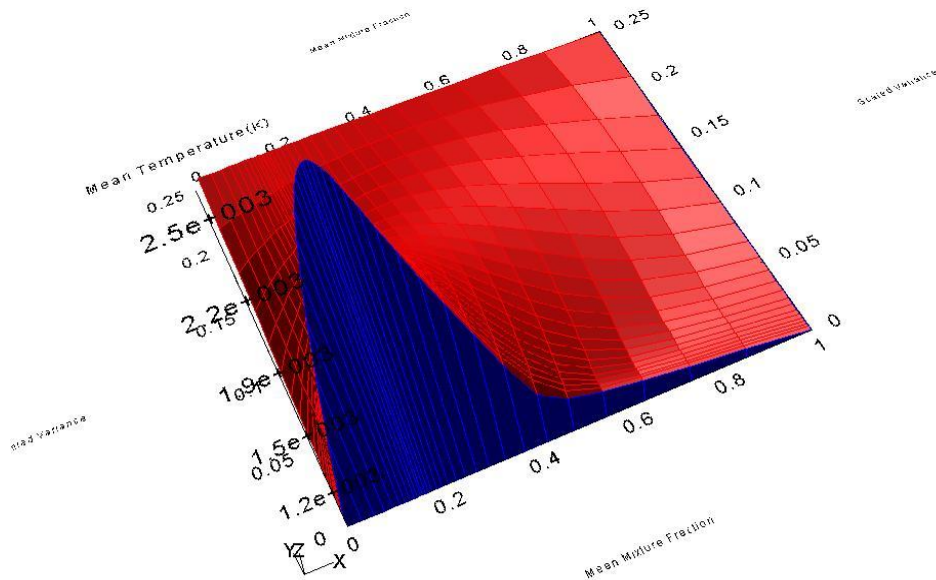
E' interessante osservare i profili tridimensionali, in termini di funzioni pdf, di temperatura:



Mean Temperature(K)

ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM) Apr 16, 2013

Figura 8: NG, pdf 3 d T flamelet



Mean Temperature(K)

ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM) Apr 16, 2013

Figura 9:pdf 3 d T biomassa

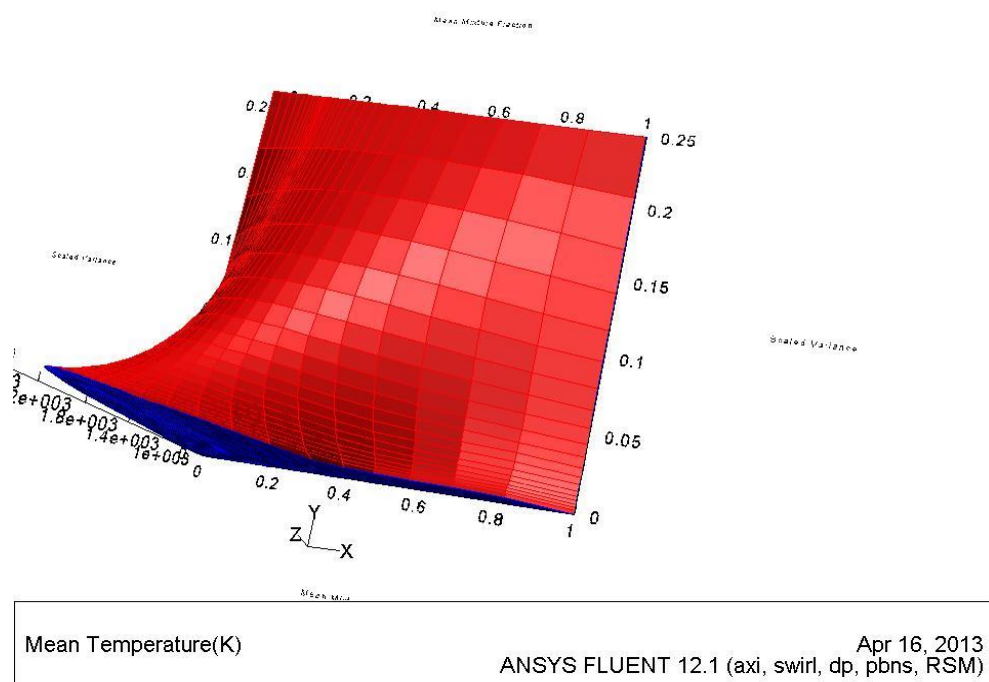


Figura 10: pdf 3d T, sw gas

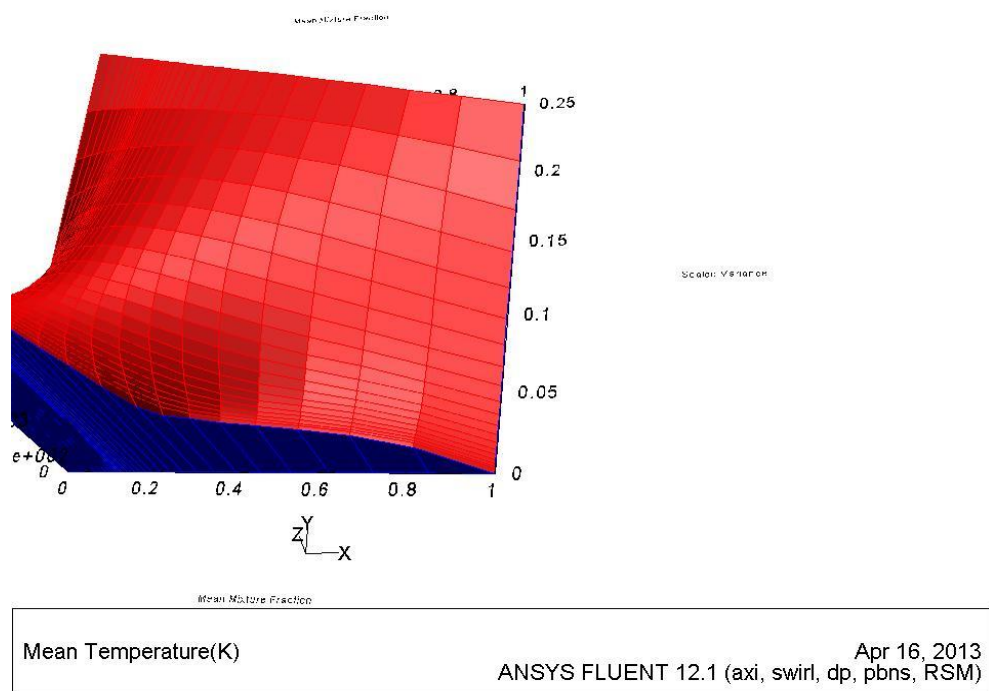
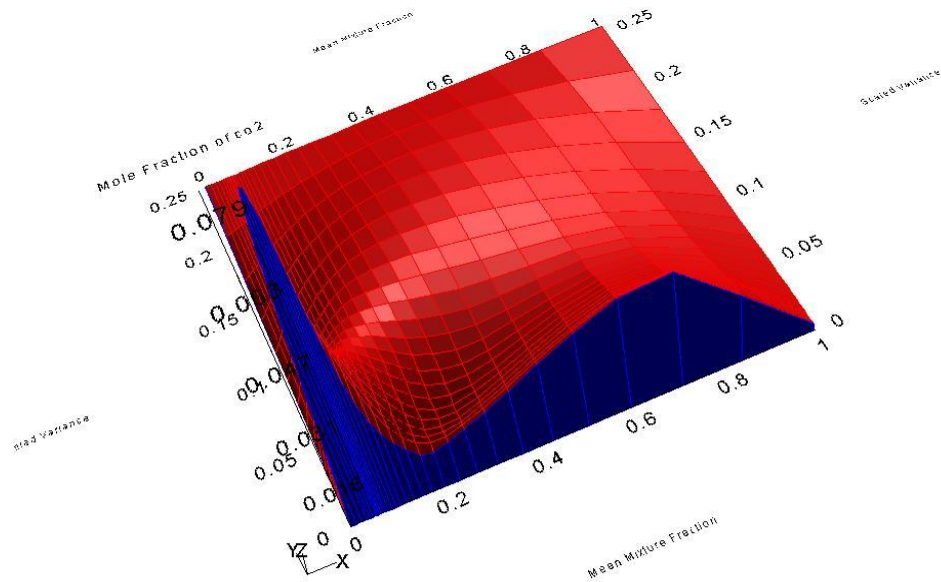


Figura 11:T, pdf 3d biogas

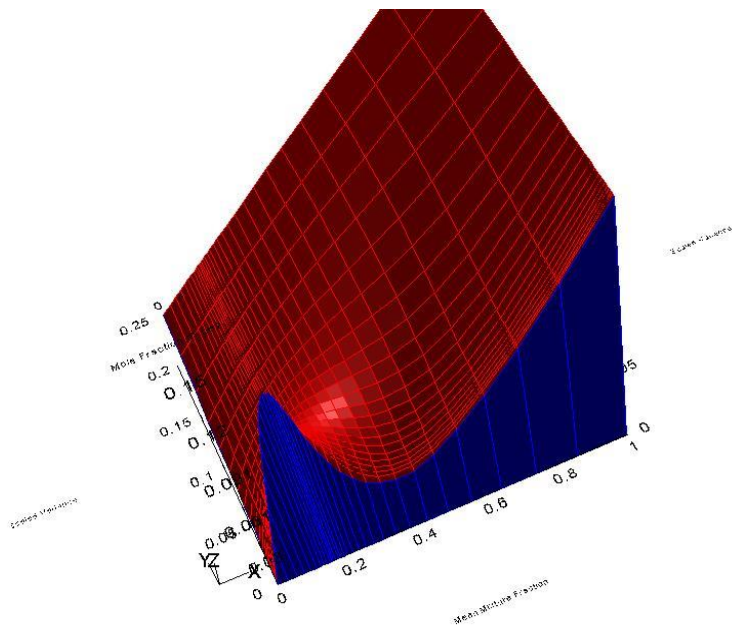
La formazione di CO<sub>2</sub>:



Mole Fraction of co2

ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM) Apr 16, 2013

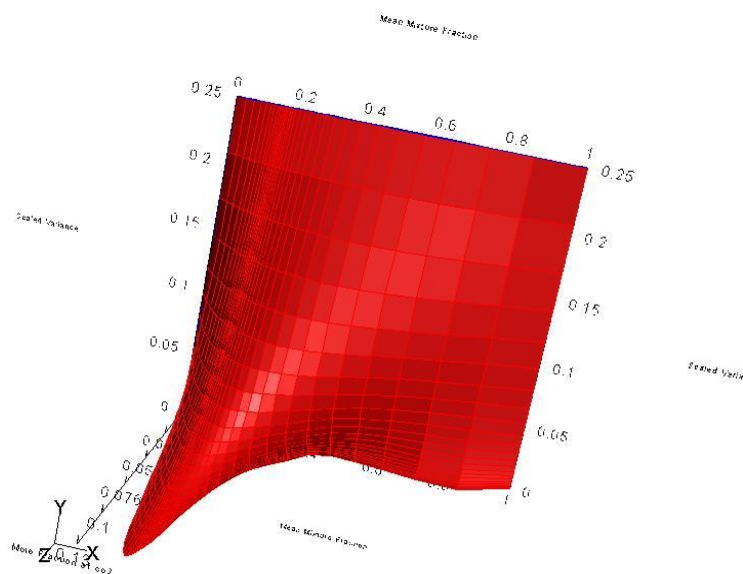
Figura 12: pdf 3d CO<sub>2</sub>, ng



Mole Fraction of co2

ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM) Apr 16, 2013

Figura 13: pdf 3d CO<sub>2</sub>, biomassa O

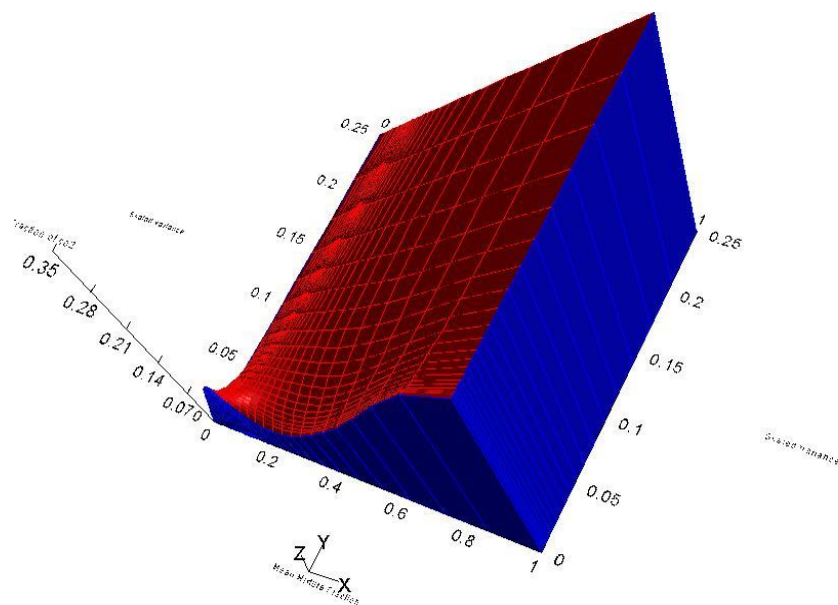


Mole Fraction of co2

ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM)

Apr 16, 2013

**Figura 14: pdf 3d CO2 SW gas**



Mole Fraction of co2

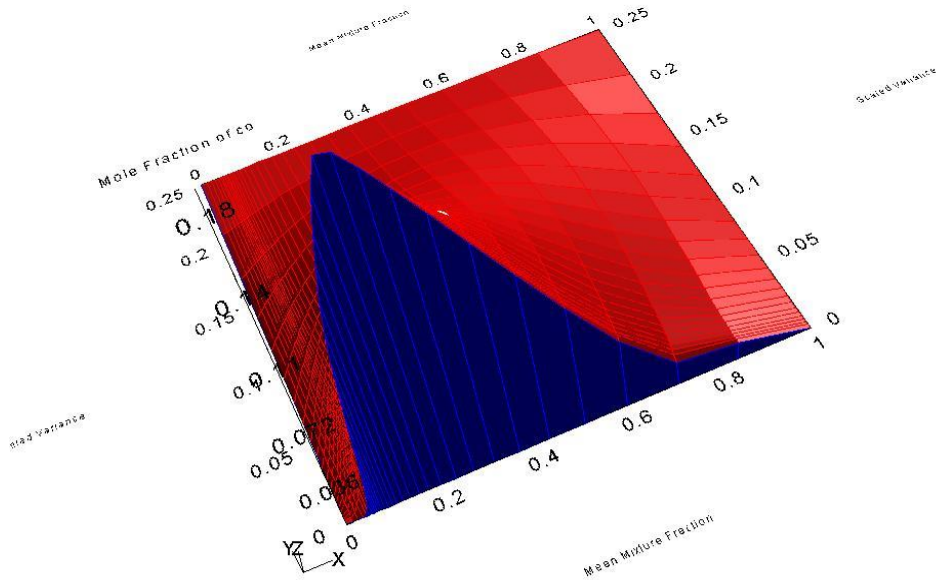
ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM)

Apr 16, 2013

**Figura15: pdf 3d CO2, biogas**



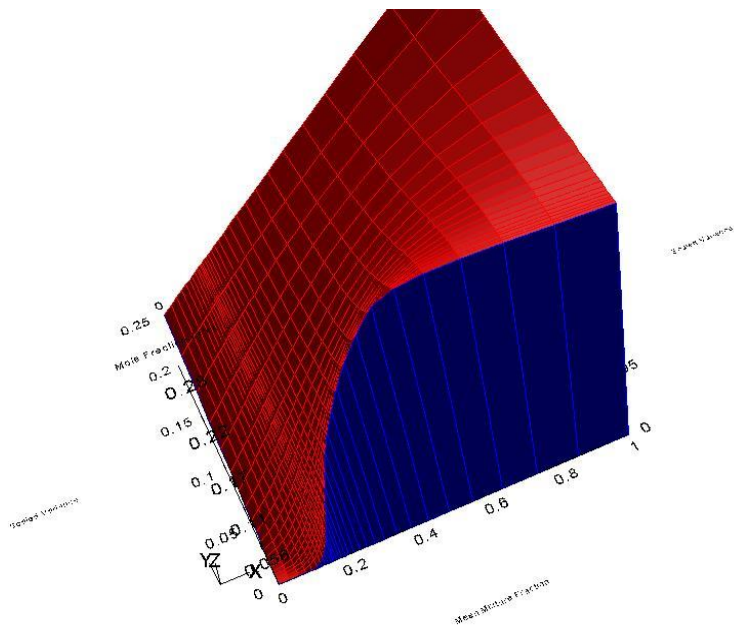
Di CO:



Mole Fraction of co

Apr 16, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM)

Figura 16: pdf 3d CO, ng

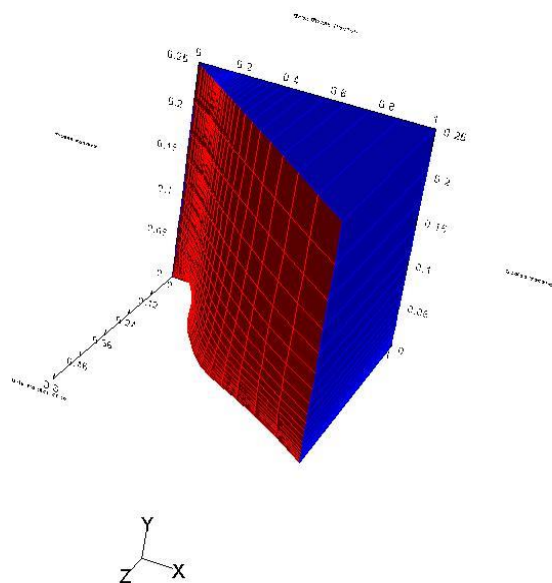


Mole Fraction of co

Apr 16, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM)

Figura 17: pdf 3d CO, biom O

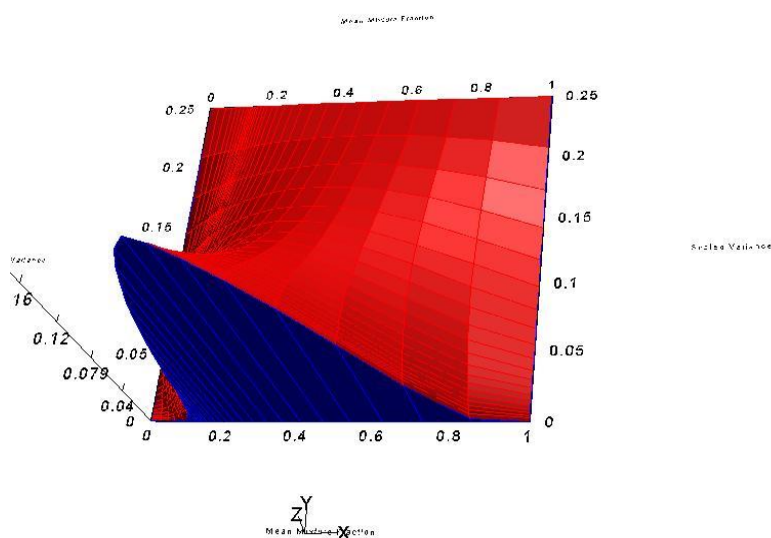




Mole Fraction of co

ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM) Apr 16, 2013

Figura 18: pdf 3d CO,SW gas

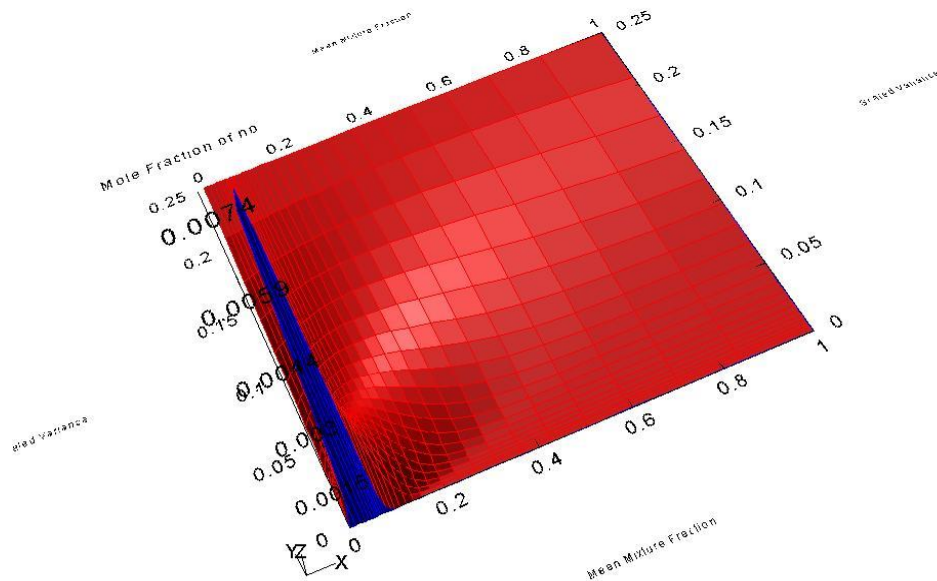


Mole Fraction of co

ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM) Apr 16, 2013

Figura19: pdf 3d CO, biogas

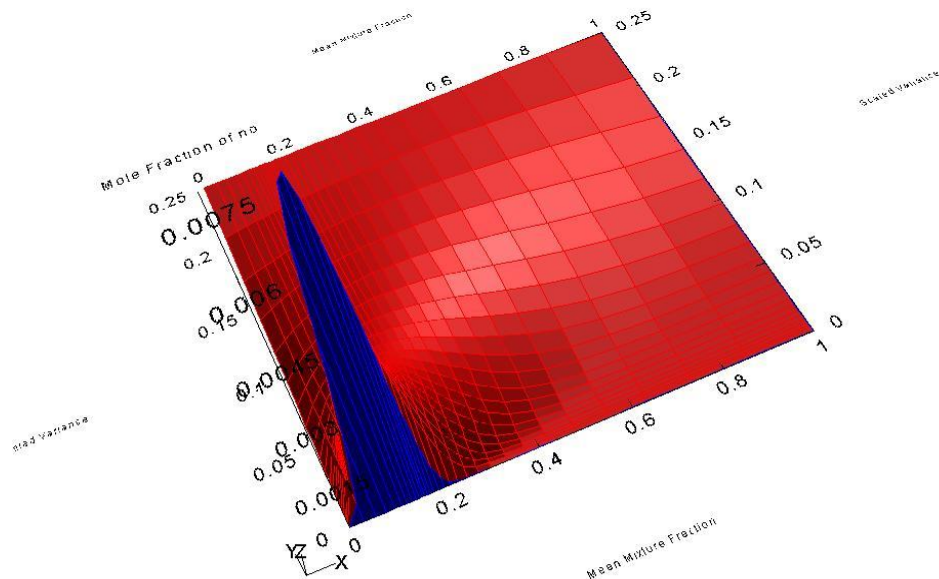
E di NO dalle varie alimentazioni gassose.



Mole Fraction of no

Apr 16, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM)

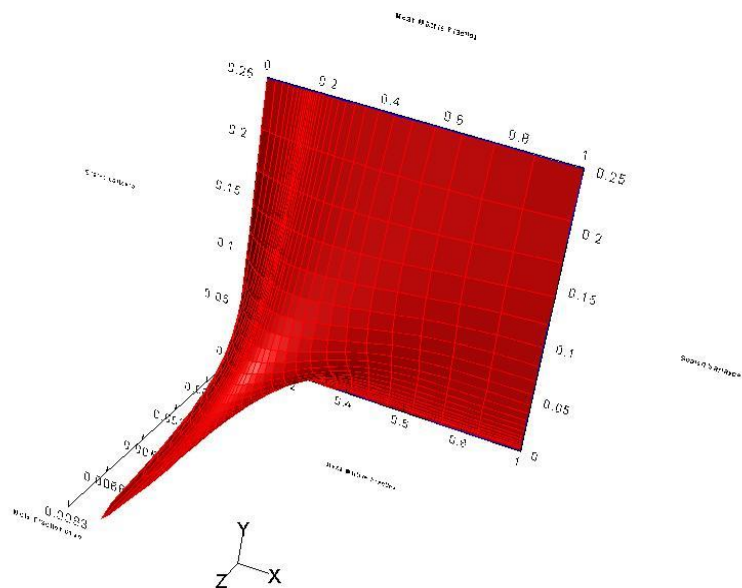
Figura 20 : pdf 3d NG, NO



Mole Fraction of no

Apr 16, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM)

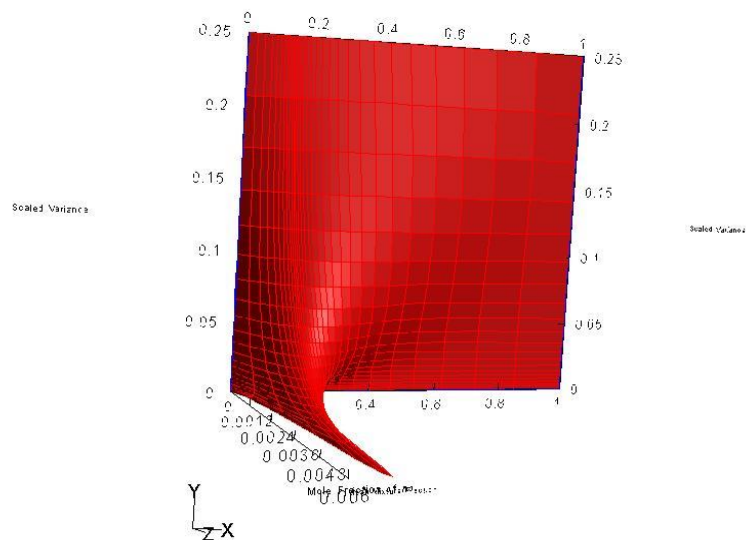
Figura 21: pdf 3d NO, gas da biom O



Mole Fraction of no

Apr 16, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM)

**Figura 22: pdf 3d NO, SW gas**



Mole Fraction of no

Apr 16, 2013  
ANSYS FLUENT 12.1 (axi, swirl, dp, pbns, RSM)

**Figura 23: pdf 3d NO, biogas**

Tabella 4: condizioni alla bocca di fiamma temperatura e concentrazione

LAMINAR FLAMELET			
	Temperature		NO concentration
FUELS	Tmin (K)	Tmax (K)	NO, [ ] = kmoli/m <sup>3</sup>
Natural gas	295.4127	2439.057	0.005705982
Biom O	296.377	2336.447	0.006643007
Biogas	363.8098	2341.538	0.005597864
Solid waste gas	295.1595	2336.447	0.007929849

I

grafici complessivi, in un profilo bidimensionale, per le temperature:

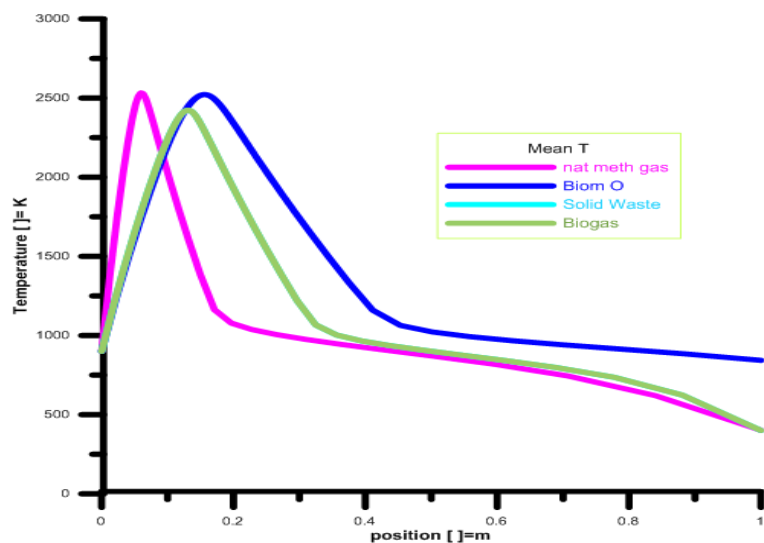


Figura24: I profili 2d della funzione pdf per la T, tutte le alimentazioni

Mostrano che le varie specie gassose restano tutte su limiti termici piuttosto simili per valori massimi, anche se alcuni, come il gas da biomassa, e anche il sw gas, dilatano nello spazio la loro efficacia termica (fino a

$Z=0.4$ , circa); il gas naturale, espelle tutta la propria energia termica massima molto velocemente:  $Z=0.2$  e così anche per la produzione di NO.

Che possiamo osservare nella figura sottostante:

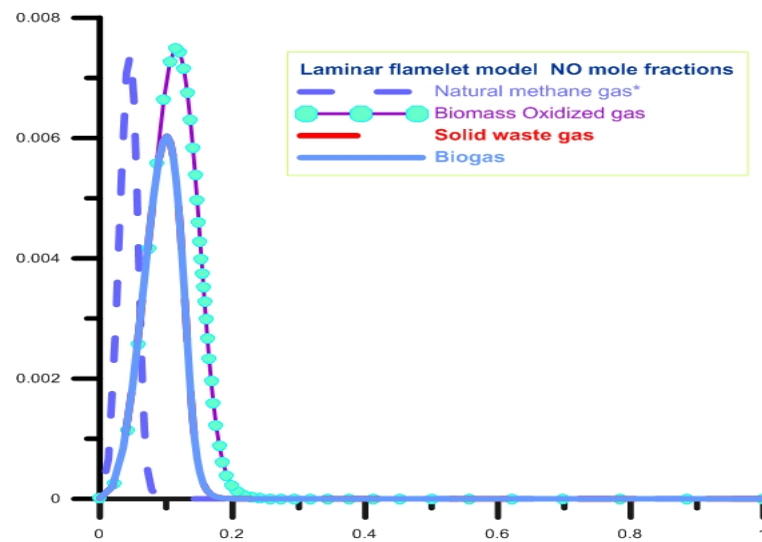


Figura25: NO, profili pdf 2d, tutte le alimentazioni gassose

Alla bocca di fiamma, il biogas produce la minor quantità di NO. Gas da rifiuti solidi e da biomassa, hanno circa gli stessi profili termici e di produzione di NO. Il gas naturale, produce NO in una frazione massica molto ridotta :  $Z = 0.2$ .

Estendendo l'osservazione oltre la fiamma, quindi all'intero combustore:

Tabella 5: le temperature dei gas nel combustore, alla portata f1

f1	NG	Methane	Biogas	Biom O	SW gas
min	357,97	357,97	902,4906	343,16	400
max	2229,58	2302,40	902,4909	2073,02	2223,51

Aggiungendo anche una miscela di gas naturale, nella osservazione a combustore, di composizione leggermente differente che il gas naturale di cui l'indagine cinetica e alla bocca di fiamma, per la presenza di una certa quantità di CO nella composizione.

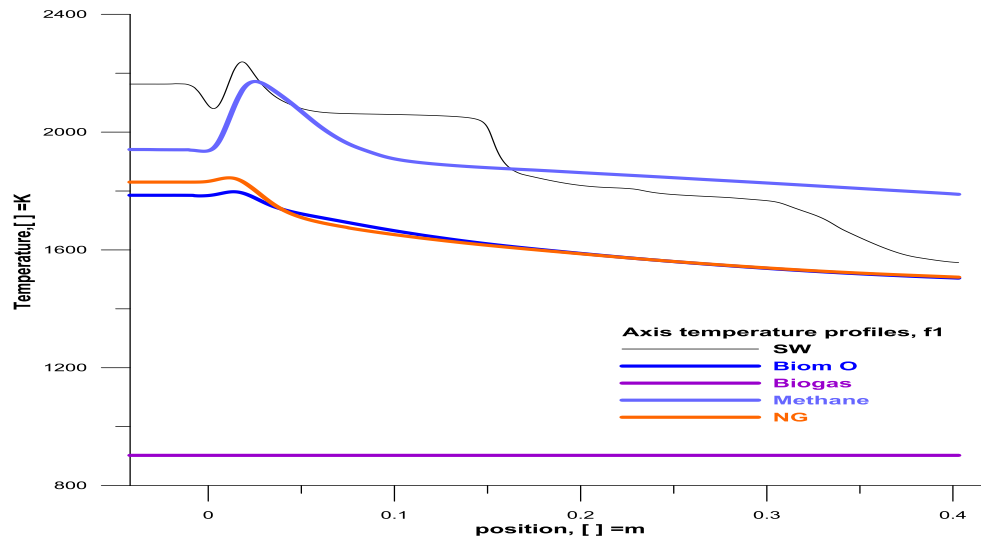


Figura 26: profili di temperatura assiale dei gas nel bruciatore

Accade di verificare, invece, che il biogas, per queste condizioni di lavoro, non si accenda ma resti ad una temperatura quasi costante di circa 900 K.

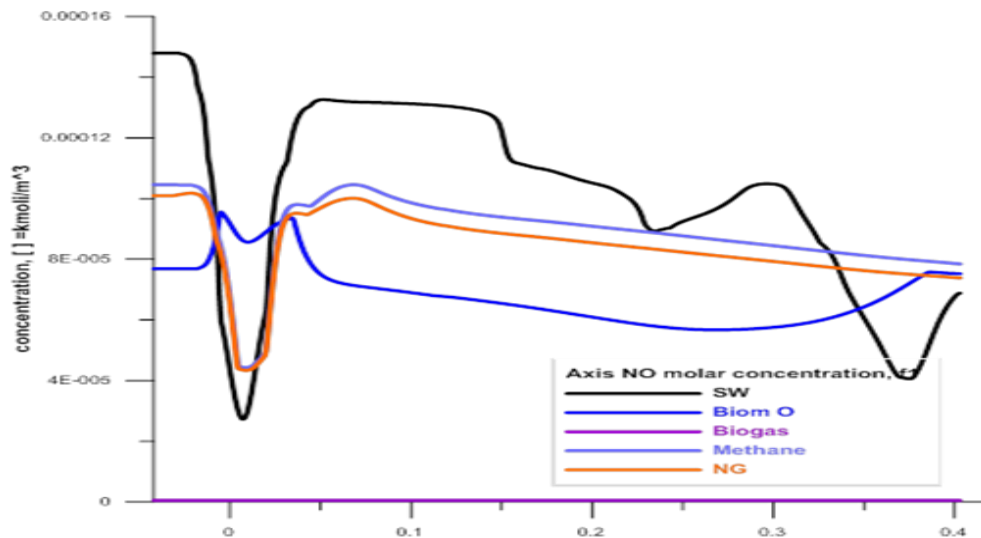


Figura 27: Le concentrazioni all'asse del bruciatore dei gas combusti

**Tabella 6: Emissioni di NO; NO<sub>2</sub>; CO; CO<sub>2</sub> alla portata f1**

	NG		Methane	Biogas	Biom O	SW gas
<b>f1</b> <b>pil</b> [ ] =kg/s						
NO	min	0	0	9.69*10 <sup>-9</sup>	0	0
	max	1.145*10 <sup>-7</sup>	1.134*10 <sup>-7</sup>	9.69*10 <sup>-9</sup>	1.2876*10 <sup>-7</sup>	6.604*10 <sup>-10</sup>
NO <sub>2</sub>	min	0	0	3.54459*10 <sup>-6</sup>	0	0
	max	1.401*10 <sup>-8</sup>	1.445*10 <sup>-8</sup>	3.54459*10 <sup>-6</sup>	1.629*10 <sup>-8</sup>	6.89*10 <sup>-9</sup>
CO	min	0	0	0	0	0
	max	4.380*10 <sup>-7</sup>	9.328*10 <sup>-10</sup>	0	7.91*10 <sup>-8</sup>	3.345*10 <sup>-8</sup>
CO <sub>2</sub>	min	0	0	0	0	0
	max	3.74*10 <sup>-9</sup>	3.79*10 <sup>-9</sup>	0	3.7702*10 <sup>-7</sup>	1.67*10 <sup>-9</sup>

Dai dati di tabella, per valori di portata alla fiamma pilota pari ad f1, si osserva che natural gas, gas naturale metanico e gassificato da biomassa ottenuto con ossigeno, producono NO in ugual ordine di grandezza; è il SW gas che ne produce in quantità minore: [ ] NO<sub>sw</sub>= 6,604\*10<sup>-10</sup> kg/s; il biogas, invece, non brucia e infatti non si registrano concentrazioni di anidride carbonica o di monossido di carbonio per la portata di alimento f1; le quantità di NO e di NO<sub>2</sub> che si registrano, sono dovute al riscaldamento del flusso di combustibile ad opera della corrente di aria comburente, che viene alimentata alla temperatura di 905 K.

I quantitativi più alti in uscita di NO<sub>x</sub> provengono, com'è ragionevole intuire, da combustibili che possiedono un elevato tenore di idrogeno per la più alta temperatura adiabatica da esso raggiunta nella combustione esplosiva di esso e il maggior LVH.

---

Miscele ricche in idrogeno, producono anche più alte concentrazioni finali di CO che favoriscono la formazione di NO , secondo un classico schema cinetico.

Il divario di valori di concentrazione tra le due osservazioni, dipende ovviamente dai diversi punti di vista della indagine:

- risultato one shot per l'indagine solo cinetica;
- risultato di sistema in flusso per l'indagine in regime fluidodinamico.

In una visione di progetto, si deve affrontare lo studio fluidodinamico; la consapevolezza sulla cinetica del sistema, offre tuttavia importanti spunti per poter migliorare le prestazioni di combustione.

## 12. Sviluppi futuri

Gli sviluppi in corso e quelli futuri di questa indagine, sono volti a individuare le *azioni primarie* di combustione efficiente dei gas considerati, nel combustore della MGT da 100 kWe in condizioni lean premixed, partendo dai risultati ottenuti. Il biogas, in particolare, è un combustibile gassoso interessante e l'utilizzo è incentivato dalle recenti normative (D.M. 7 aprile 2006) , per tutte le sue caratteristiche di non aver impatto sull'effetto serra, data la stessa origine della CO<sub>2</sub> di composizione, e anche per il basso tenore finale in ossidi di azoto. Lo studio è pertanto concentrato nella scelta della portata ottimale (azione primaria di combustione efficiente, intesa come individuazione della condizione di lavoro più opportuna (di fattori operativi o modifiche geometriche interne alla camera di combustione) per buona combustione e basse emissioni prima che abbia luogo la combustione, per evitare di apporre dispositivi post combustione di trattamento fumi (sistemi catalitici SRC, ad esempio). Una valutazione costi-benefici delle varie scelte connesse al processo e all'impianto, possono poi incoraggiare sulla scelta dell'uno o dell'altro combustibile, date le prestazioni. L'elenco in basso riporta, in particolare, il valore delle esternalità negative sugli organismi umani, quantificati in valore monetario, per le emissioni da portata f1.

$NOx_{natural\ gas} = 377943,61 \text{ euros/year}; \quad CO2_{natural\ gas} = 39973816,75 \text{ euros/year};$

$NOx_{methane} = 388583,77 \text{ euros/year}; \quad CO2_{methane} = 1026420,20 \text{ euros/year};$

$NOx_{biogas} = 68642,40 \text{ euros/year}; \quad CO2_{biogas} = 0 \text{ euros/year};$

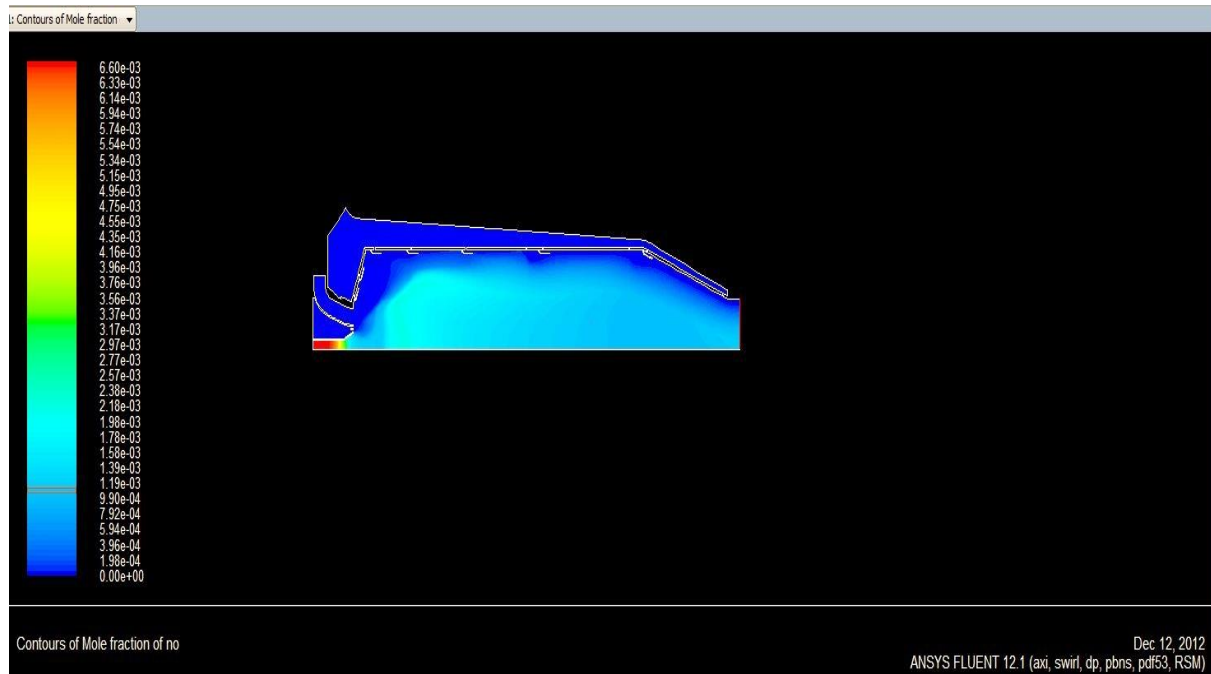
$NOx_{biomo\ gas} = 36152,95 \text{ euros/year}; \quad CO2_{biomo\ gas} = 8762,71 \text{ euros/year};$

$NOx_{sw\ gas} = 181849422,54 \text{ euros/year}; \quad CO2_{sw\ gas} = 21195,62 \text{ euros/year};$

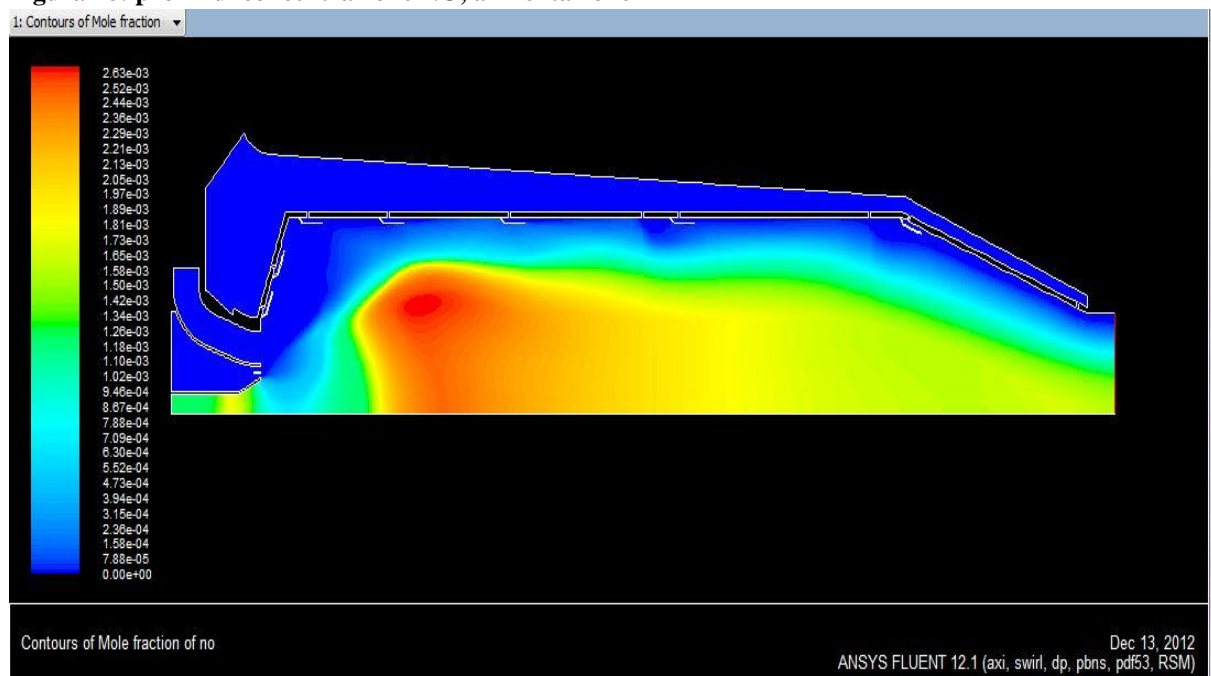


## NO, alimentazione semplice e alimentazione doppia alla FIAMMA PILOTA

Si tralasciano volutamente i risultati della elaborazione, riportando i grafici con i profili di concentrazione di NO, nel caso si abbia alimentazione doppia alla fiamma pilota attraverso un confronto puramente grafico.



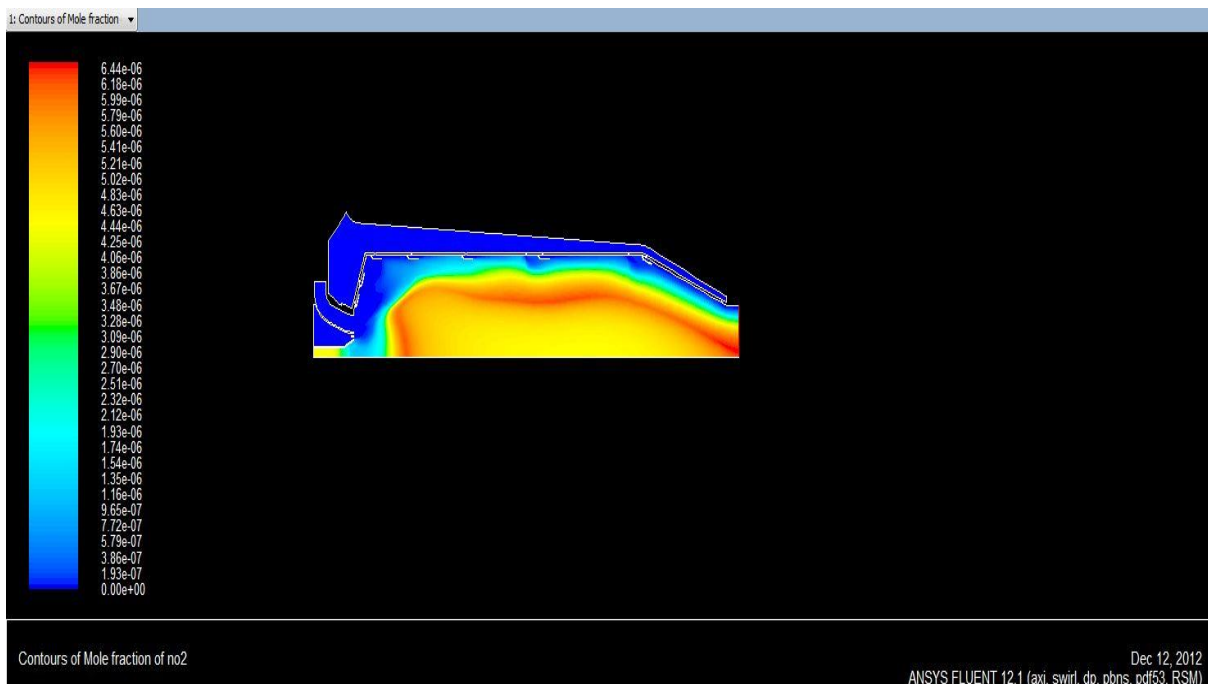
**Figura 28: profili di concentrazione NO, alimentazione f1**



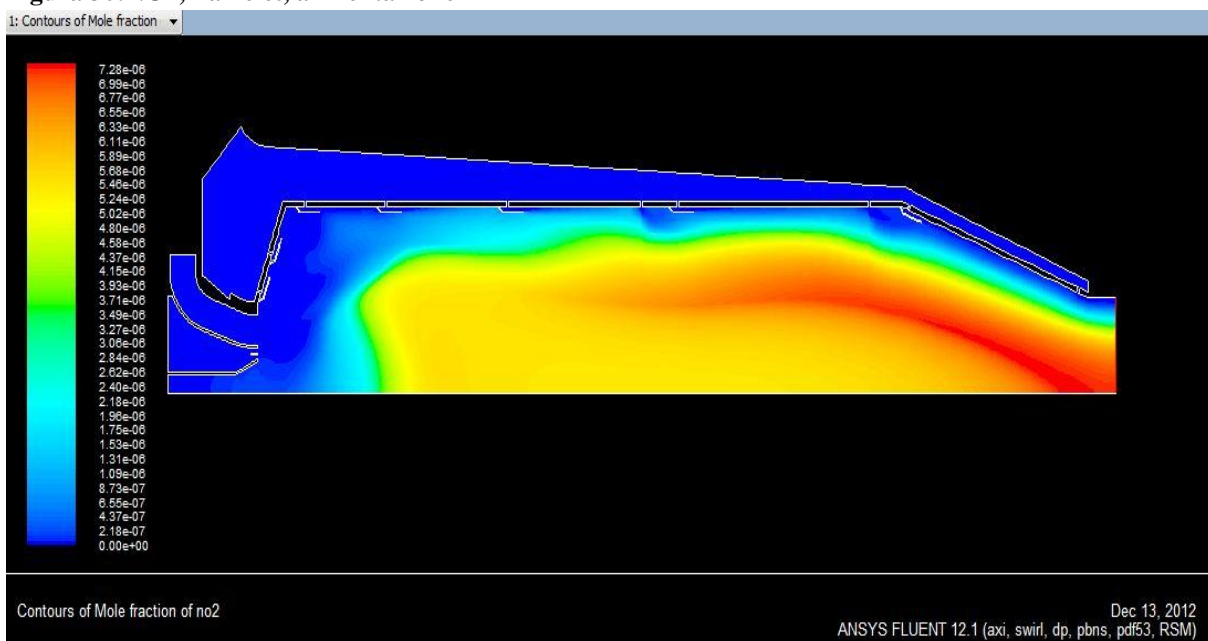
**Figura 29: NO, doppia alimentazione alla fiamma pilota**

Si osserva una distribuzione della concentrazione finale di NO, nel caso di doppia alimentazione alla fiamma pilota, circa dimezzata ma di pari ordine di grandezza:  $\approx 10^{-3}$  moli. La doppia alimentazione alla

fiamma pilota, garantisce tuttavia una distribuzione dell'NO più rarefatta nel combustore, come si osserva dalla parte colorata in azzurro della figura 24.



**Figura 30: NO<sub>2</sub>, flamelet, alimentazione f1**



**Figura 31: NO<sub>2</sub>, doppia alimentazione fiamma pilota**

La concentrazione di NO<sub>2</sub>, invece, nei due casi procede quasi identicamente; pari ordine di grandezza : 10<sup>-6</sup> molare e valore massimo di concentrazione raggiunto nel caso a doppia alimentazione: 7.28\*10<sup>-6</sup> vs

6.44\*10<sup>-6</sup>.

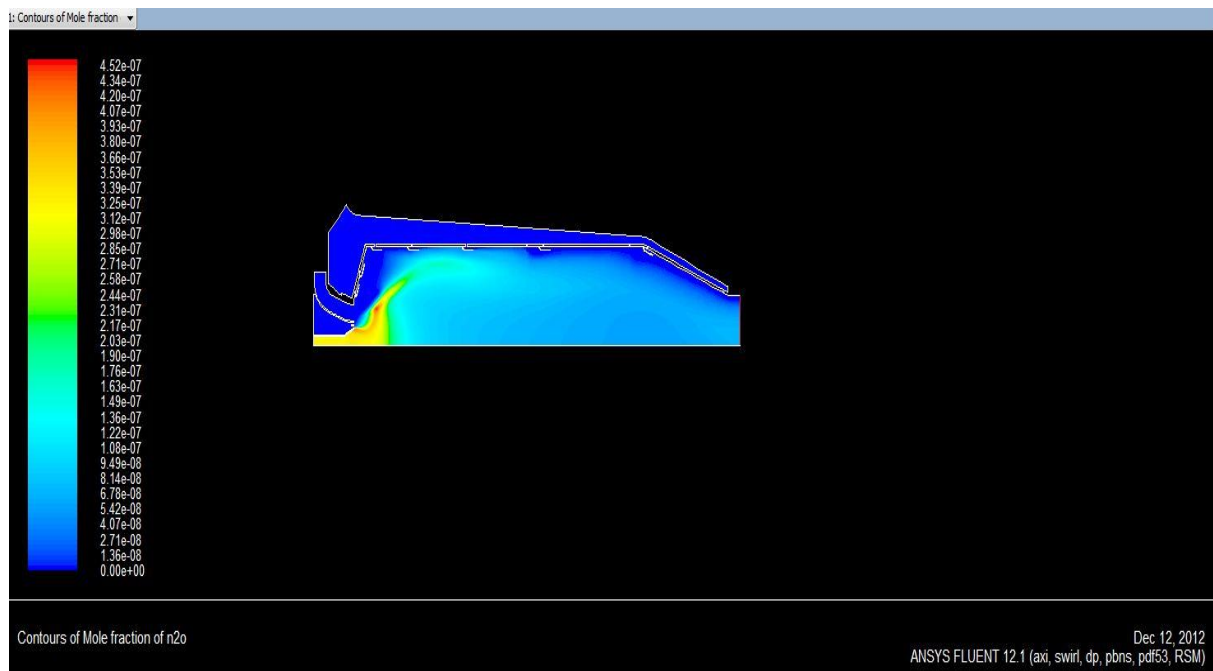


Figura 32: N<sub>2</sub>O, flamelet, specie che concorre alla form di NO<sub>x</sub>, a f1

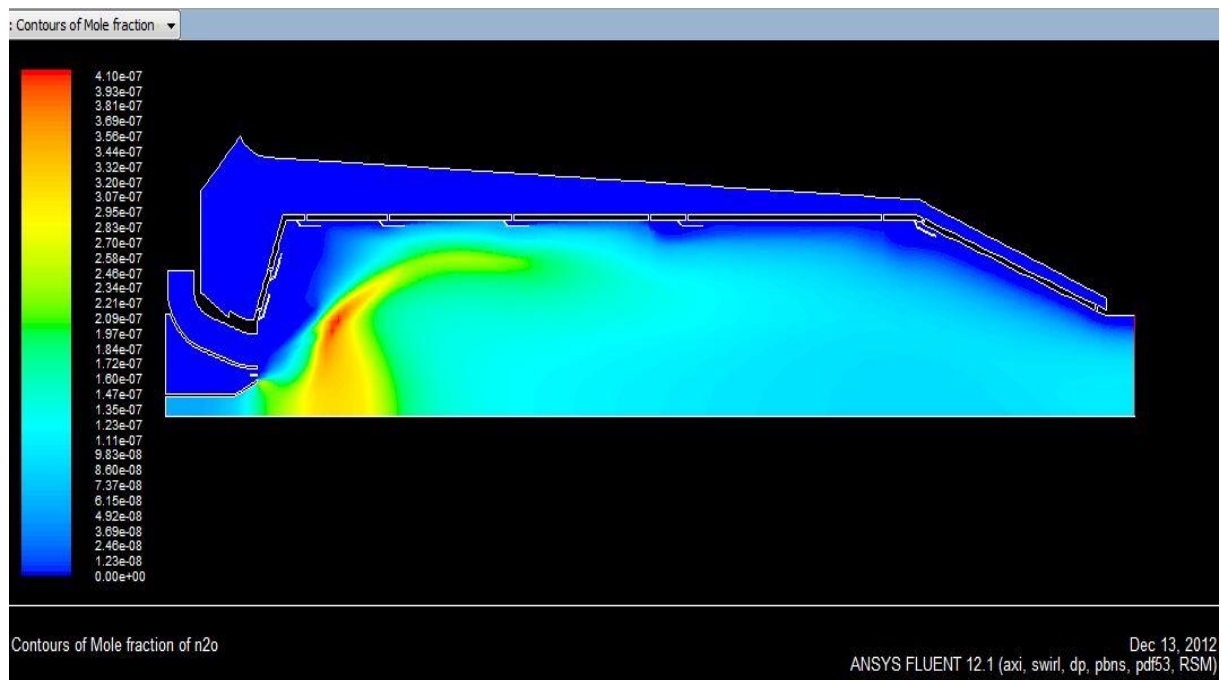


Figura 33: N<sub>2</sub>O, flamelet, doppia alim fiamma pilota

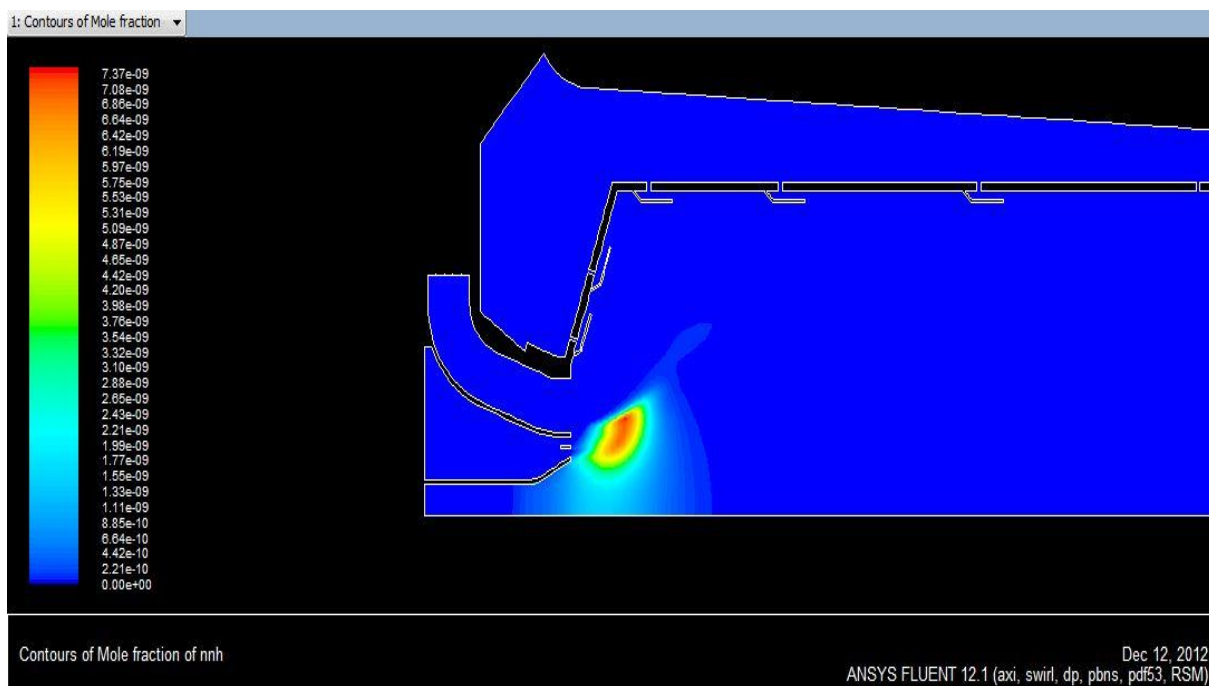


Figura 34: NNH ,specie che concorre alla formaz di NOx, f1

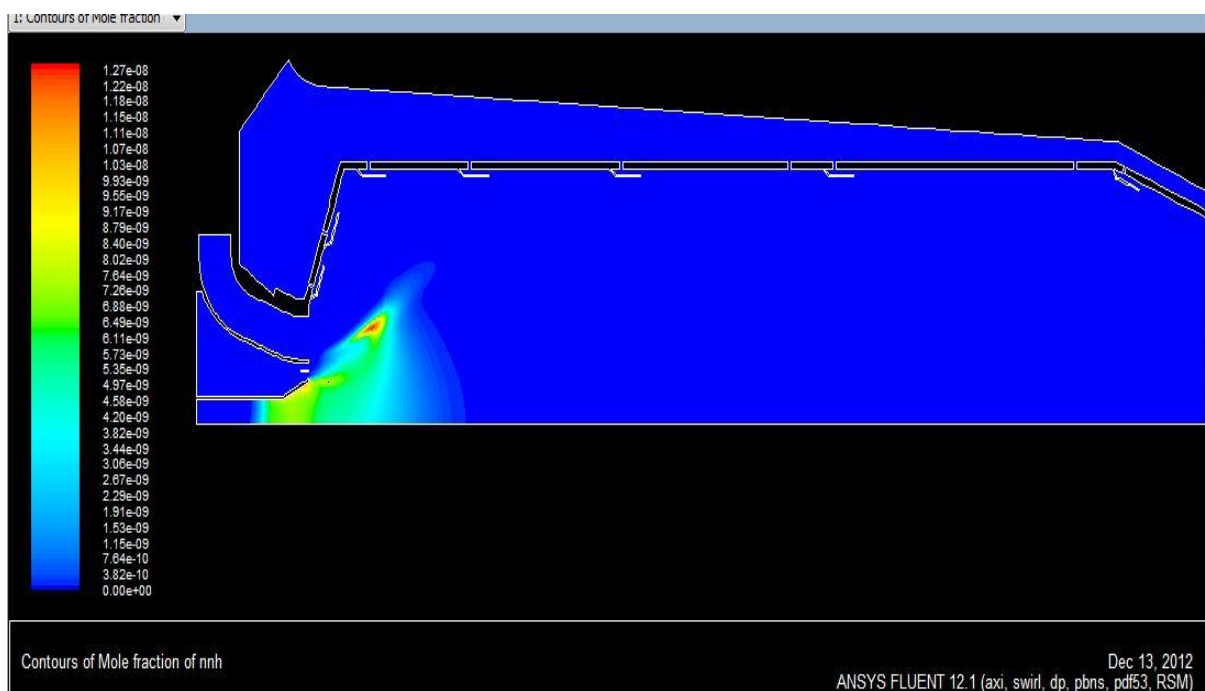


Figura 35: NNH, flamelet, doppia aliment fiamma pilota

Metano 17	Q	F	P	T1 fuel	T2 Oxi	T3 Mix	TAU	Tempo fine simulazion e	Tmixt	D <sub>T</sub>	n <sub>i</sub>
Caso al variare di DT	Q*	Fstech	P*	T1*	T2oxi *	T3mi x*	TAU*	5 * E -2	Tmixt *	D <sub>T1</sub>  D <sub>T2</sub>  D <sub>T3</sub>	n <sub>*</sub>
Varianza densità  [ ] = g /cm^3	Caso 1:n.a. Caso standard : [5*E- 006 ÷7*E-006] Caso3: il profilo assume una forma particolare, poiché il valore del parametro in questione si tiene quasi asintotico a 1*E-006, concludendosi in un picco a 2*E-005 all'istante finale di osservazione .										
Varianza temperatura  [ ] = K	Caso 1: n.a. Oscilla nell'intervallo termico tra le temperature [20÷45] K , con alcuni picchi di valore più alto o di valore più basso. Caso 3: [1.25-5] K , quasi asintoticamente per tutto l'intervallo temporale di osservazione, con un picco a oltre 70K in uscita.										
I valori considerati:D _T1=2.5*E-5 ; D(T*)=5*E-5 ; D_ T2=15*E-5 - rispetto al caso campione, un valore dimezzato del parametro e un valore triplicato, per verificare il corrispondente comportamento del sistema. <b>Osservazioni:</b> Dt corrisponde al passo di integrazione del modello matematico necessario a descrivere il sistema chimico fisico osservato. Se il sistema è descritto con metodo Montecarlo, che consiste in un metodo statistico non parametrico da applicare quando le variabili hanno notevole grado di incorrelazione, il problema è da risolvere con un metodo numerico (integrazione BDF) ed è un problema stiff: la chimica della combustione, proprio perché descrive problemi caratterizzati da evoluzioni temporali molto diverse (tempi di reazione diversi se le reazioni molecolari o radicaliche) condizioni per cui il passo di integrazione deve essere opportunamente piccolo per poter catturare fenomeni fisici significativi interni al reattore ma non così piccolo da far prevalere un effetto di precisione di soluzione perché vale più una scelta per stabilità di soluzione, piuttosto che di accuratezza della stessa. Quando: D_ T=2.5*E-5 , la risposta del sistema è stata la seguente:  Error...DT or NPAR is too small PaSR will behave like a closed system If this behavior is not intended, please increase DT to at least 3.0000000000000000E-005 or increase NPAR to at least 2401 Otherwise, please use the “CLSE” keyword. ERROR: KEYWORD...Reading input. Quindi comportamento del PaSR da sistema chiuso perché il passo di integrazione o il numero di particelle troppo piccoli. Sono pertanto offerte le ipotesi di modifica dei parametri per la congruenza di modello E' interessante osservare i risultati di simulazione confrontando i valori DT=5*E-5 e DT=15*E-5 che mostrano come la scelta del passo di simulazione incida sulla precisione della soluzione. Dal grafico della varianza, infatti, si può osservare che la dimensione maggiore del passo di integrazione comporta smorzamento della varianza. Naturalmente, conformemente ai valori dei parametri, quando DT=5*E-5, il primo risultato della integrazione è per l'istante di tempo t: Time = 1.0000E-04 sec , mentre se DT=15*E-5 , il primo risultato raccolto è all'istante Time = 3.0000E-04 sec e quindi ad un istante triplicato. Un valore troppo elevato di DT non consente di catturare i fenomeni fisici significativi che avvengono in seno alla corrente; nel caso esaminato, si registrano, per DT più grande tra quelli provati, dati finali di minore qualità per CH2; CH2s;CH3;CHO e in generale per il resto dei radicali della parte idrocarburica. Per le temperature: DT= 5*E-5 La T raggiunge un valore massimo T=2566 a t=3.94 E-2 sec e a Time = 4.0700E-02 sec ; DT= 15*E-5 La T raggiunge un unico valore massimo T=2545 a t=3.92 E-2 sec .											
I tempi di calcolo: DT1: Total CPUtime: 1 (seconds); Caso standard DT*: Total CPUtime: 1:29:15 (hours:minutes:seconds); DT2 Total CPUtime: 55:5 (minutes:seconds).											

Schede di sintesi analisi di sensitività

Metano 17	Q	F	P	T1 fuel	T2 Oxi	T3 Mix	TAU	Tempo fine simulazione	Tmixt	D <sub>T</sub>	n <sub>i</sub>												
Caso Numero di particelle	Q*	F <sub>stech</sub>	P*	T1*	T2oxi*	T3mix*	TAU*	5 * E -2	Tmixt*	D <sub>T*</sub>	n <sub>1</sub> n <sub>2</sub> n <sub>*</sub> n <sub>3</sub>												
Varianza densità	Caso 1 : [4* E-0.06 ÷ i 2* E-005] g/cm^3 , con oscillazioni nel tempo che poi si assestano tra il valore minimo di densità e circa 7 *E-0.006 .  [ ] = g /cm^3 Caso campione: [5*E- 006 ÷7*E-006] g/cm^3 , con un massimo iniziale di 1.5 *E-0.005.																						
Varianza temperatura	Oscillazioni diradate, comprese, mediamente, nell'intervallo tra [20÷50] K nel caso n <sub>1</sub> , con qualche punta anche a 90K; Per n <sub>2</sub> , le oscillazioni si infittiscono ma si stabilizzano in intervalli più piccoli : [25÷50] K, con punte massime a 80 K. A n* : [20÷40] K, punte a 70K e così anche per n <sub>3</sub> .																						
I valori scelti per la simulazione: n <sub>1</sub> = 1250   n <sub>2</sub> = 1500;   n <sub>*</sub> = 2000;   n <sub>3</sub> = 10000																							
Osservazioni:																							
Il parametro <i>numero di particelle</i> incide sulla soluzione del problema perché, essendo lo stesso un modello statistico, un numero di particelle diverso è indice di un sistema campione iniziale diverso. n <sub>1</sub> la temperatura cresce fino a circa 2500 K, agli istanti finali, con un profilo regolare, e sono maggiormente presenti i radicali idrogeno e la CO; la CO <sub>2</sub> , la H <sub>2</sub> O; le altre specie hanno profili oscillanti. n <sub>2</sub> la temperatura cresce fino a 0.012 s con un profilo che è come quello di una retta a pendenza positiva, poi asintoticamente resta sui 2500 K. Le specie con profili di concentrazione più sviluppati e meno oscillanti nell'intervallo temporale di osservazione sono i prodotti a combustione completa e i radicali dell'idrogeno e dell'ossigeno e le specie di ossidazione completa CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O e anche CO presenti in quantità leggermente inferiori che n <sub>1</sub> . n <sub>3</sub> In generale, i profili delle specie che si formano, hanno andamenti simili al variare del parametro ; la particolarità, è che essi si assestano a valori leggermente inferiori al crescere del parametro. La CO <sub>2</sub> in uscita, ad esempio, è circa 0.055 moli/(m^3*s) e il profilo di concentrazione di essa, come quello della H <sub>2</sub> O, è graficamente netto. L'H <sub>2</sub> , il cui profilo cresce con una retta a pendenza inferiore che la CO <sub>2</sub> , nel reattore e nel tempo di osservazione, arriva a valore finale di concentrazioni di 0.025 moli/(m^3*s), con profilo frastagliato . Le ipotesi di modello sono valide a partire da un valore minimo di tale parametro e le simulazioni eseguite hanno appunto provato che con 400 particelle, <i>il calcolo della soluzione si è fermato alla quarta integrazione</i> ; il numero minimo di particelle a partire dal quale si è verificata come sensata l'osservazione e la congruenza con tutte le altre ipotesi del modello di partenza è stato ricavato in <i>num min part</i> =1200. Esso consente di definire la funzione PDF che è propria del modello matematico scelto, considerando il metodo Monte Carlo. Le diverse prove effettuate, con un numero di particelle progressivamente crescente, hanno dato come risultato forte conferma del valore del parametro n <sub>*</sub> a partire dal quale la soluzione è indipendente da esso; la cosa è osservabile soprattutto per quanto riguarda l'andamento dei profili di concentrazione perché, per l'andamento delle temperature, si verifica piuttosto che una maggiore massa assorbe più energia termica e quindi le temperature finali risultano leggermente ridotte quando il numero di particelle è più grande. Nel nostro studio, la soluzione indipendente dal numero di particelle del sistema è quella a partire da n=2000, cosa osservabile da grafici e dai tabulati con i dati di integrazione ai vari istanti. I tempi di calcolo:																							
<table><tr><td>n<sub>1</sub></td><td>1250 particelle</td><td>Total CPUtime: 1:11:19 (hours:minutes:seconds);</td></tr><tr><td>n<sub>2</sub></td><td>1500 particelle</td><td>Total CPUtime: 1:10:15 (hours:minutes:seconds);</td></tr><tr><td>n<sub>*</sub></td><td>2000 particelle, caso standard</td><td>Total CPUtime: 1:29:15 (hours:minutes:seconds);</td></tr><tr><td>n<sub>3</sub></td><td>10000 particelle</td><td>Total CPUtime: 1:43:29 (hours:minutes:seconds).</td></tr></table>												n <sub>1</sub>	1250 particelle	Total CPUtime: 1:11:19 (hours:minutes:seconds);	n <sub>2</sub>	1500 particelle	Total CPUtime: 1:10:15 (hours:minutes:seconds);	n <sub>*</sub>	2000 particelle, caso standard	Total CPUtime: 1:29:15 (hours:minutes:seconds);	n <sub>3</sub>	10000 particelle	Total CPUtime: 1:43:29 (hours:minutes:seconds).
n <sub>1</sub>	1250 particelle	Total CPUtime: 1:11:19 (hours:minutes:seconds);																					
n <sub>2</sub>	1500 particelle	Total CPUtime: 1:10:15 (hours:minutes:seconds);																					
n <sub>*</sub>	2000 particelle, caso standard	Total CPUtime: 1:29:15 (hours:minutes:seconds);																					
n <sub>3</sub>	10000 particelle	Total CPUtime: 1:43:29 (hours:minutes:seconds).																					
Essi si prolungano al crescere del numero di particelle, ma da n <sub>1</sub> a n <sub>2</sub> , valori dei parametri inferiori che il caso campione, la dipendenza dal tempo è invece contraria a quanto adesso esposto.																							



Metano 17	Q	F	P	T1 fuel	T2 oxi	T3 mix	TAU	Tempo fine simulazio ne	<b>MIXT</b>	D <sub>T</sub>	n
<b>Caso Tempo di mix</b>	Q*	F*	P*	T1*	T2*	T3mix*	TAU*	5 * E -2	1 * E-9 ; 1 * E-7 1 * E-5; 8*E-4 5*E-4; 1*E-4 1 * E-3	D <sub>T</sub> *	n*
<b>Varianza densità</b>  [ ]= g/cm^3	[0.8*E- 017 ÷2*E-017] nel caso 1*E-7. [5*E- 006 ÷7*E-006] <b>caso campione</b> ; [0÷2.5 E -004], caso MIXT=1*E-3, valore massimo raggiunto dopo 0.02 sec, senza oscillazioni.  Una nota interessante da indicare è come nel caso a miscelazione lenta, quindi per il valore più elevato del parametro frequenza di miscelazione, l'intervallo RMS density variance abbia un andamento crescente ma non oscillante, diversamente da tutti gli altri casi esaminati .										
<b>Varianza temperatura</b>  [ ]= K	Anche per l'intervallo RMS temperature variance , nel caso a miscelazione lenta, quindi per il valore più elevato del parametro frequenza di miscelazione, l' andamento è crescente ma non oscillante, diversamente da tutti gli altri casi esaminati .										

#### Osservazioni:

Quello riportato nei commenti, è il confronto particolare tra i valori di MIXT : 1\*E-7; 1\*E-5; 1\*E-3. Il parametro che definisce le condizioni di miscelazione voluta, è stato individuato nel valore MIXT = 5\*E-4 con estrema precisione, tant'è vero che sono effettuate anche simulazioni per valori del parametro un po' più piccolo e un po' più grande di quello scelto alla fine: MIXT = 1\*E-4 .MIXT = 8\*E-4.  
L'utilità di scegliere il parametro MIXT=5\*E-4 viene confermata osservando i profili di media di varianza della temperatura e delle concentrazioni, che risultano particolarmente stabili.

**I profili di temperatura** - Confrontando, per i valori di MIXT presi in esame, si osserva dal caso 1 al caso campione, una forma della curva di temperatura progressivamente più regolare, pur raggiungendo gli stessi valori asintotici di circa 2500 K; quando MIXT =MIXT3 , il profilo di temperatura raggiunge dopo 0.005 sec un valore di temperatura di 1400 K, più basso della T di miscelazione inizialmente imposta. Poi la temperatura risale fino a 2200 K a 0.04 sec, infine si riabbassa leggermente.

**I profili di concentrazione delle specie** coinvolte, sia reagenti che intermedi o prodotti di reazione, mostrano nel caso a MIXT più alto e perciò a bassa turbolenza, ben visibili le quantità di H<sub>2</sub>, OH, CO, CH<sub>4</sub> residui, ma una concentrazione di H<sub>2</sub>O finale minore che in condizioni di turbolenza più spinte.

Dal profilo di concentrazione di CO<sub>2</sub>, possiamo concludere che essa si forma in maniera meno decisa e quindi in quantità minore in condizioni di turbolenza più limitata (casi 1 e campione) mentre la concentrazione di N<sub>2</sub>, nelle stesse condizioni fluidodinamiche, si riduce in maniera più decisa e questo potrebbe far pensare ad una maggiore formazione di ossidi di azoto in uscita, mentre procede con andamento decrescente affievolito il profilo di concentrazione di O<sub>2</sub>. All'equilibrio meno H\* ; O\* ; OH , HO<sub>2</sub>, mentre gli altri radicali sono presenti in quantità consistentemente maggiori per ordine di grandezza. (10-4 rispetto a 10-16).

In generale, i profili di concentrazione delle specie mostrano che nel caso a più lungo tempo di miscelazione, l'effetto della scarsa diffusione vince sulla cinetica di reazione e comporta che restino concentrazioni significative di intermedi di reazione e di incombusti piuttosto che prodotti di combustione completa. La simulazione eseguita con un valore della frequenza di miscelazione paragonabile per ordine di grandezza al tempo di permanenza del fluido nel reattore, mostra condizioni di conversione su tutte le specie complessivamente più favorevoli perché dal valore del parametro cambia anche il modello di reattore e diventa da parzialmente miscelato a un reattore con flusso quasi a pistone e la letteratura e l'esperienza confermano che in un reattore PFR (plug flow, con flusso a pistone), si hanno condizioni di conversione più spinte che in un PSR (perfectly stirred reactor). In estrema sintesi, si può affermare che le condizioni di alto MIXT, e quindi di bassa turbolenza, limitano in generale la combustione delle due specie ma specialmente quella di idrogeno.

I tempi di calcolo: MIXT 1\*e-9/1\*e-7/ 1\*e-5 /8\*e-4/5\*e-4/1\*e-4/ 1\*e-3

CPU: n.a./ **2:23:13 PSR!!** / 1:29:15 \* / 37:49 / **45:11 PaSR** /1:8:16/ **22:43 PFR**

Metano 17												
Metano 17	Q	$F_{alim} = \frac{m_c}{m_a}$	P	T <sub>1 fuel</sub>	T <sub>2 oxi</sub>	T <sub>3 mix</sub>	TAU	Tempo fine simulazione	T <sub>m</sub>	T <sub>mixt</sub>	D <sub>T</sub>	n <sub>n</sub>
							TAU <sub>1</sub>		T <sub>m</sub>			
Tempo di permanenza TAU	Q*	F*	P*	T <sub>1</sub> *	T <sub>2</sub> *	T <sub>3mix</sub> *	TAU* TAU <sub>2</sub>	5 * E -2			D <sub>T</sub> *	n*
Varianza densità	Caso 1: [7* E-006÷1.2 *E-0.005], con punte fino a 2*E-0.005; Caso 2: [5*E-0.005÷9*E-0.005] ; Caso 3: [5*E-0.005÷7*E-0.005], con andamento discendente verso l'uscita del reattore, rare punte max 1.5*E-0.005.											
[ ]= g/cm^3												
Varianza temperatura	Da [20÷55] K nel caso 1; [21÷45] K caso 2; [15÷30] K caso 3, oscillazioni più fitte in un Δ di temperatura più piccolo (solo 15 gradi di ampiezza, ma frequenze di oscillazioni dei valori anche dell'ordine di 10-17 ).											
[ ]= K												
Osservazioni:												
I valori scelti sono: TAU <sub>1</sub> = 10 * E -3; TAU* = 15 * E -3; TAU <sub>3</sub> = 20 * E -3.												
Temperatura:												
La temperatura cresce più lentamente al crescere del tempo di permanenza nel reattore e vengono raggiunte temperature finali più basse per TAU più alto. Questo si può verificarlo anche dal ridursi dei valori e dell'intervallo di varianza, cosa che corrisponde ad una maggiore stabilità di soluzione e quindi ad una maggiore forza spingente netta ( calore sviluppato per effetto della reazione ). Per valori più alti del parametro, nel reattore vengono raggiunte temperature finali più basse; è favorito un maggiore scambio termico. La soluzione finale é più stabile; vengono, infatti, ridotte le oscillazioni dei valori;												
Concentrazione delle specie presenti:												
In corrispondenza del valore più piccolo del parametro si verificano condizioni di combustione più avanzate <b>per la parte di idrogeno della miscela di partenza:</b> più H2O e meno CO2 in uscita, rispetto al caso campione. Ovviamente, la combustione dell'idrogeno è intrinsecamente differente per meccanismo: poiché esplosiva , è ovvio richieda tempi minori e sono presenti in uscita più ossigeno molecolare ma anche minori quantità di incombusti e di radicali di combustione si producono sono legate a tale ultima condizione. Il tempo di permanenza del caso campione, favorisce la conversione della parte di metano della miscela. Il tempo di permanenza più lungo, porta ad una maggiore concentrazione di radicali del metano e ad una maggiore concentrazione in uscita di N2 molecolare, quindi sfavorisce la formazione degli NOx; il raggiungimento della più bassa temperatura finale T3 favorisca il decomporsi degli eventuali NOx prodottosi e, quindi, il ricostituirsi di azoto molecolare; la condizione di bassa temperatura finale, favorisce anche una maggiore concentrazione di ossigeno molecolare piuttosto che di radicali ossigeno.												
La specie che più velocemente si trasforma nelle condizioni esaminate, più instabile e presente in piccolissima quantità per piccolo tempo di permanenza, è il radicale CH2 ( specie incidente sulla formazione degli NOx secondo Novosselov ) . sarebbe interessante verificare un comportamento combinato frequenza di miscelazione e tempo di permanenza, per comprendere il peso relativo dell' effetto della miscelazione o piuttosto del tempo di osservazione.												
Un tempo di permanenza più lungo è come se consentisse effetti di retromiscelazione nella massa; più tempo perché i reagenti si convertano in prodotti e per la stabilizzazione del sistema.												
L'antagonismo di reazione tra le due specie reagenti è quasi certamente legato al diverso												
I tempi di calcolo : TAU <sub>1</sub> = 10 * E -3_ : Total CPUtime 2:16:49 (hours:minutes:seconds); TAU <sub>2</sub> = 15 * E -3 : Total CPUtime: 1:29:15 (hours:minutes:seconds); TAU <sub>3</sub> = 20 * E -3_ : Total CPUtime: 1:25:42 (hours:minutes:seconds)												
Molto interessante il confronto che può nascere dalla osservazione dei tempi di calcolo delle tre condizioni; al tempo di permanenza più breve, corrisponde un tempo di calcolo più lungo e questo dipenderà probabilmente da qualche vincolo cinetico del decorso delle reazioni.												



Caso rapporto di alimentazione F <sub>1</sub>	Q*	F <sub>stech</sub> F <sub>1</sub> F <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	P*	T1*	T2*	T3*	TAU*	5 * E -2	1 * E -5	DT*	n*
Varianza densità [ ] = g/cm^3	F <sub>stech</sub> [5*E- 006 ÷7*E-006] Ad F <sub>1</sub> , le oscillazioni tra [6*E- 006 ÷1*E-005], con piccole dense oscillazioni, tranne pochi picchi anche fino 1.7*E-005 a 0.03 s. Ad F <sub>2</sub> , le oscillazioni tra [5.5*E- 006 ÷9*E-006], con punte 1.7 *E-005 a 0.035 s..  Ad F <sub>3</sub> : [5*E- 006 ÷1*E-005] , con oscillazioni dense a tratti.										
Varianza Temperatura [ ] = K	nell'intervallo [20÷45] le oscillazioni , con alcuni picchi di valore più alto o di valore più basso Ad F <sub>1</sub> , le oscillazioni tra [13÷30] K , con rare punte progressivamente crescenti fino a 47 K a 0.045s. Le oscillazioni sono più dense che le altre condizioni valutate. Ad F <sub>2</sub> , le oscillazioni tra [13÷28] K , con punte a 40 K. Le oscillazioni sono dense a tratti , più ampie che per F <sub>3</sub> . Ad F <sub>3</sub> , le oscillazioni tra [10÷27] K , con punte a 37 K. Le oscillazioni sono dense a tratti.										
I valori considerati: Fstech =0.168 ; F1=1/2* F stechiometrico=0,0084; F2=0,0625; F3=0,0572: dal rapporto di miscela stechiometrico a condizioni di eccessi di aria progressivamente crescenti e cioè aria doppia che combustibile; 2,69 volte la portata di aria rispetto a quella di combustibile; 2,94 volte la portata d'aria rispetto a quella di combustibile - circa il 66% di aria in più . Oltre quella stechiometrica, quelle verificate sono tutte condizioni di lean premixed combustion.											
Osservazioni:											
E' interessante notare i dati raccolti per le condizioni verificate di massimo eccesso d'aria: F= 0.0572. In corrispondenza di esso, la oscillazione del valore di varianza di densità è molto fitto (il valore è piccolissimo) e quindi anche le varie specie finali sono presenti in piccola quantità. L'eccesso d'aria comporta una riduzione della concentrazione in uscita di prodotti di combustione completa, così come dei radicali idrocarburi, e agisce in questo modo specialmente sulla parte di metano della miscela alimentata, piuttosto che sulla parte di idrogeno: i radicali metilici sono per ordine di grandezza presenti in quantità significativamente minore che i radicali dell'idrogeno e dell'ossigeno. Il profilo di temperatura, quando il rapporto di alimentazione non è quello stechiometrico, considerati fissi tutti gli altri parametri, procede con delle increspature. Raggiunge, ad esempio, una T 2400 K circa a 0,02 s quando F=F1. A tal proposito, è interessante riportare che le condizioni di rapporto di alimentazione considerato producono la formazione di prodotti di combustione completa (H2O che si produce in quantità maggiore che le altre specie : 0.12 moli/(m^3*s) e CO2 : 0.04 moli/(m^3*s) ); i profili di molte specie coinvolte proseguono con forti oscillazioni. Anche il profilo di CO procede oscillando tra 0.001 e 0.005 moli/(m^3*s). Il profilo delle specie OH ed O proseguono increspandosi; OH raggiunge quasi come un massimo la concentrazione di 0.0025 moli/(m^3*s) a 0.021s; la concentrazione del radicale O oscilla mediamente tra 0.0009 e 0.00027 moli/(m^3*s) . Tutte le specie di radice metanica sono invece fortemente oscillanti e presenti in minime quantità, cosa che lascia pensare che la conversione dell'idrogeno sia più favorita nelle condizioni imposte. la temperatura resta più bassa che nel caso di rapporto di alimentazione stechiometrico per tutto il tempo di indagine (T max ≅ 1710 K dopo 0.010 sec) Quando F= F2, profilo di temperatura che prosegue con increspature raggiungendo un massimo di temperatura di 1910 K a 0.017 s. O; OH mostrano profili oscillanti ma visibili, anche per quantità relative. Il profilo di CO procede con oscillazioni piuttosto rade tra 0.0005 e 0.0022. Al crescere della portata di aria alimentata, i fumi uscenti avranno una temperatura progressivamente più bassa. Nel caso di rapporto di misceela pari a F_3 ( F= 0.0572) si raggiunge una temperatura in uscita dalla camera di combustione di 1634 K , decisamente inferiore che tutti gli altri casi valutati, quando la combustione sia efficace , e quindi non considerando il caso di Tout =823 K quando la miscela reagisce minimamente) . Il profilo di temperatura registrato nel tempo di osservazione è tuttavia piuttosto irregolare; prosegue infatti nel tempo con delle increspature ampie. I tempi di calcolo si riducono al crescere dell'eccesso d'aria:											
F <sub>stech</sub> , Total CPUtime: 1:29:15 (hours:minutes:seconds) F1=1/2*F <sub>stech</sub> =0,084 Total CPUtime: 59:3 (minutes:seconds); F2=0,0625 Total CPUtime: 58:48 (minutes:seconds); F3=0.0572 Total CPUtime: 35:17 (minutes:seconds)											

Metano 17	Q	F	P	T1 fuel	T2 oxi	T3 mix	TAU	Tempo fine simulazione	Tmixt	D <sub>T</sub>	n
Caso T3 mix	Q*	F*	P*	T1*	T2*	T3mix <sub>1</sub> T3mix* T3mix <sub>2</sub>	TAU*	5 * E -2	1 * E -5	DT*	n*
<b>Varianza densità</b>  [ ] = g/cm^3	Oscillazioni tra [2- 2.5 ] *E-006 , piccole, proseguendo poi come una retta a pendenza negativa ed espandendosi fino a [0- 2.5 ] *E-006 alla fine dell’intervallo temporale di osservazione, con punte anche a 8*E-006 nel caso 1.  Nel caso 3, la varianza di densità assume valori tra [5*E-006- 1.5*E-005 ] inizialmente, per proseguire procedendo oscillando tra [5*E-006- 8*E-006 ] regolarmente fino all’istante finale di osservazione, con poche punte anche a 2* E-005 nell’intervallo temporale .										
<b>Varianza temperatura</b>  [ ] = K	Intervallo di variabilità: [2- 10 ] K inizialmente, a [2-8] K agli istanti finali dell’intervallo temporale di simulazione scelto, nel caso 1, con oscillazioni molto compatte, “dense”; Il profilo di varianza termica prosegue tra [ 20- 40 ] K nel caso 3 , con punte che giungono anche ai 70K; esso si ripete con regolarità per tutto il tempo di indagine. Le oscillazioni restano abbastanza fitte.										
I valori scelti sono: T3mix <sub>1</sub> = 1000 K; T3mix* = 1500 K; T3mix <sub>2</sub> = 2000 K.											
<b>Osservazioni:</b> Il modello prevede che si miscelino, ad una fissata temperatura, le due correnti alimentate ciascuna ad una diversa propria temperatura iniziale; a partire da essa, si innesca la reazione. L'osservazione che segue riguarda la variazione di comportamento rispetto al caso campione T <sub>3 mix</sub> = 1500 K , verificando quanto accade per variazioni di temperatura ΔT' = ± 500 gradi.  Quando T <sub>3 mix</sub> = 1000 K , la temperatura prosegue riducendosi secondo quasi un ramo di iperbole, fino al valore finale raggiunto di T= 823K. I profili di concentrazione dei prodotti di combustione, come il CO ma anche la CO2 e altre specie radicaliche, hanno andamenti parabolici a concavità verso il basso, come se il sistema si spegnesse oppure, ovviamente, come se le condizioni di temperatura non fossero sufficienti a garantirne produzione in uscita; osservati insieme su uno stesso diagramma, in particolare, si nota che la quantità di CO2, rispetto a quella di CO, è trascurabile. Il profilo di idrogeno e quello del metano, reagenti di miscela, assumono un andamento simile e crescente nell'intervallo temporale di osservazione. Queste condizioni di temperatura, tuttavia, non impediscono ai radicali dell'idrogeno, sempre per il suo specifico meccanismo di reazione, di esser presenti in maniera più consistente.  Nel caso di T <sub>3 mix</sub> = 2000 K , il comportamento del sistema sembra molto simile a quello di condizioni iniziali di progetto. Osservando i profili delle specie reagenti, si vede in tal caso la profonda diversità di sviluppo del profilo di concentrazione dell'idrogeno, piuttosto che del metano, quest'ultimo che prosegue per forti oscillazioni. Si ha una temperatura finale T <sub>out</sub> = 2511 K e una conversione complessivamente più regolare e uniforme di tutti i reagenti. Dal grafico tracciante i profili di concentrazione di CO e di CO2, questa volta appare con chiarezza che si ha uno sviluppo verso i prodotti di combustione più spinta, quindi più CO2 che CO in uscita. Favorita comunque la conversione dell'idrogeno rispetto al metano, come si osserva dalla più elevata presenza di intermedi di conversione e dal profilo di concentrazione di H2O. In via intuitiva, supponiamo una maggiore produzione di NOx in tale ultima condizione, per il contributo entalpico della più elevata temperatura iniziale.											
I tempi di calcolo: T <sub>3 mix</sub> = 1000 K , Total CPUtime: 33:2 (minutes:seconds);  T <sub>3 mix</sub> = 2000 K , Total CPUtime: 1:24:31 (hours:minutes:seconds)											

Metano 17	Portata	F	P	T1 fuel	T2 oxi	T3i mix	Tempo di permanenza	Tempo fine simulazione	Tempo di mix	DT  step di simulazione	Numero di particelle n
Caso Toxi	Q*	F*	P*	T1*	T21 T2*=-905 K	T3mix*	TAU*	5 * E -2	MIXT*	DT*	n*
Varianza densità [ ]= g/cm^3	[0.8-1.6 ]*E-005 caso 1 [5*E-006-1*E-005] caso 2: le oscillazioni si smorzano e tendono a valori di varianza limite più bassi.										
Varianza temperatura [ ]= K	[20-50] caso 1 [20-45] caso 2 [20-40] nel caso campione, quando le oscillazioni si smorzano. In generale è come se i profili di oscillazione si assottigliassero e traslassero verso destra, come è possibile verificare anche per il presentarsi dei valori massimi.										
Osservazioni:											
Al crescere della temperatura di ingresso dell’ossidante, accade che il profilo di temperatura nel reattore raggiunge valori corrispondentemente più elevati per il maggior contributo entalpico, ad esempio a <u>0.01 millisecondi</u> : T 2100 K , caso 1; T 2150 K , caso 2; T 2180 K caso 3.											
Al ridurre della <b>Tin ossidante</b> , prove realizzate per T 650 K; T 800 K; T 905 K, le tabelle di calcolo mostrano che non si hanno variazioni di comportamento del sistema.											
La più bassa temperatura dell'aria in ingresso comporta una temperatura complessivamente più bassa per tutta la camera di combustione e favorisce la formazione di radicali metilici. La concentrazione di incombusti in uscita è però maggiore; l'N2 prosegue con lo stesso decorso , non sensibile alla variazione della Toxi in.											
Tempo di calcolo:											
T800K 1:34:37 (hours:minutes:seconds)											



---

## Bibliografia

- [1] Direttiva 2004/8/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio dell'11 febbraio 2004 sulla promozione della cogenerazione basata su una domanda di calore utile nel mercato interno dell'energia che modifica la direttiva 92/42/CEE.
- [2] B. Laundering and D.B Spalding. *Lecturers in Matematical Model of Turbulence* pag 176, Jan 1979
- [3] B. Laundering and D.B Spalding. "*The numerical computation of turbulent flows*". Computer methods in applied mechanics and engineering ,Jan 1990
- [4] Pope S.B., *Turbulence Flows*, Cambridge Univ. press,"2000.
- [5] S. Hill and L. Douglas Smoot." *Modeling of nitrogen oxides formation and distruction in combustion systems*". Progress in Energy and Combustion Science 26(4-6): 417-458, Jan 2000
- [6] Y Zeldovich , D. Frank-Kamenetskii, and P. Sadovnikov Oxidation of Nitrogen in Combustion. *Publ. House of the Acad of Science of USRR*, Jan 1947.
- [7] G Desoete. "*Overall reaction rates of NO and N2 formation from fuel nitrogen*". Symposium (International) on Combustion, 15(1): 1093-1102, Jan 1975. doi: 10.1016/S0082-0784(75)80374-2.
- [8] C. Fenimore. "*Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames*". Symposium (International) on Combustion, 13(1): 373-380, Jan 1971. ISSN 00820784, Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania.
- [9] WP Jones and RP Lindstedt "*Global reaction schemes for hydrocarbon combustion*". Combustion and Flame.73(3):233-250; Jan 1988.
- [10] H. Hottel, G. Williams, N. Nerheim and G. Schneider. "*Kinetics studies in stirred reactors: combustion of carbon monoxide and propane*". Tenth Symposium (International) on Combustion. Jan 1965
- [11] Calchetti G., Giacomazzi E., Rufoloni M., Pellegrini R., C.R. ENEA- "*Cinetica e combustione di miscele CH4-O2*", Progetto di produzione di energia con combustibili innovativi ed idrogeno, Sviluppo di modelli di combustione e turbolenza, ENE/IMP ,EHE 03036, 2003.
- [12] Banfi M& Monza P. "*Cinetiche ridotte di combustione per applicazioni non convenzionali*" Tesi di laurea in chimica industriale e ingegneria chimica, 2008, Politecnico di Milano.
- [13] R. Weber, BM Visser and F Boysan, "*Assessment of turbulence modeling for engineering prediction of swirling vortices in near burner zone*". *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 11(3) :225-235, 1990.
- [14] Peters N., Cambridge Monographs on Mechanics, "*Turbulent Combustion*" , Cambridge University Press 2000 ;
- [15] Poynsot T. Veynante D. "*Theoretical and Numerical Combustion*" , Edwards 2001
- [16] Novosselov I, Malte Philip C., "*Development and application of an eight-step global mechanism for CFD and CRN simulations of lean premixed combustors*", ASME Turbo Expo 2007, GT 2007-27990;

- 
- [17] Nicol D. G , Malte P. C., “*Development of Five Step Global Methane Oxidation-NO formation Mechanism for Lean Premixed Gas Turbine Combustion*” ; ASME 1999, Transaction of ASME, Vol 121 pag 272-280
- [18] Curl R.L., “Dispersed phase mixing: I Theory and effects in single reactors” AICHE J.9:175-181, 1963.
- [19] Lastella, G. Testa C, “*Anaerobic Digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification*”, Energy Conversion and Management ( 43-2002 ) 63-75 Pergamon
- [20] Tuccillo R., Cameretti M.C, “*Combustion and Combustors for MGT Applications*”, NATO /PFP UNCLASSIFIED, RTO-MP-AVT-123
- [21] Cameretti M.C ,Reale F. ,Tuccillo R., ”*Cycle Optimization and Combustion Analysis in a Low-NO<sub>x</sub> Micro-gas Turbine*“, Transaction of ASME 2007, Vol 129, pages 994-1003
- [22] Lentini D., “*Modellistica della combustione turbolenta e controllo delle emissioni inquinanti*”, Master Edenet- Inquinamento fisico dell’ambiente-Dipartimento di Meccanica e Aeronautica, Università degli Studi di Roma La Sapienza, AA2002/2003
- [23] Buckmaster J.,”*The Mathematics of Combustion*” Society of Industrial and Applied Mathematics ,Philadelphia (1985)
- [24] Menties K ,Morgan A.P., *Element Variables and the solution of the Complex Chemical Equilibrium Problems*, General Motor Research Publication GMR -5827 ;
- [25] Pope S.B., “*Pdf methods for turbulent reactive flow*”, Progress Energy Combustion Science,1985, 11:119-192.
- [26] Rao S., Rutland C.J., “*A flamelet time scale model for non-premixed combustion including chemical kinetic effect*” Combustion and Flame,133 (2003) 189-191.
- [27] Heyl A., Bockhorn H., “*Flamelet modeling of NO formation in laminar and turbulent diffusion flames*”,Chemosphere 42 (2001), 449-462.
- [28] Smooke M.D.,Crump J., Seshadry K.,and Giovangigli V, “*Comparison between experimental measurements and numerical calculations of the structure of the counterflow,diluted,methane-air premixed flames*”Proc. Combust. Inst,23:463-470,(1990)
- [29] Smooke M.D.and Giovangigli V. ”*Formulation of the premixed and non – in Reduced kinetics mechanisms and asymptotic approximations for methane air flames*”, edited by M.D. ,pp.1-28, Springer Verlag, Berlin (1991)
- [30] Westbrook C.K. and Dryer F.L.,”*Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in combustion flames*” Combustion Sci Technol.27:31-34,(1981).
- [31] Williams F.A, “*Progress in knowledge of Flamelets Structure and Extinction*” , Energy and Combustion Science,26: 657-682,Pergamon , 2000;
- [32] S.F.Ahmed, et al.,”*Measurement of ignition probability in turbulent non-premixed counterflow flames*”Proceeding of the Combustion Institute 31:1507-1513, 2007.
- [33] Seshadry K and Peters N,”*The inner structure of methane-air flames*”,Combust.Flame,81:96-118(1990)

- 
- [34] Calchetti G., Giacomazzi E., Cinetica e combustione di miscele  $\text{CH}_4\text{-O}_2$ , ENEA, lavoro svolto nell'ambito del programma "Impianti di produzione di energia con combustibili innovativi ad idrogeno" Class.: EHE 03036
- [35] Mario G. Salvadori, Melvin L. Baron, "Numerical Methods IN ENGINEERING", 1961, Eglewood Cliffs, N.J., Prentice Hall, INC.
- [36] William Dorn, Daniel D. McCracken, "Numerical Methods with Fortran IV case studies", 1972, John Wiley & Sons, Inc.
- [37] Chemkin Collection 3.7 Users Guide
- [38] Fluent 121\_64 Users Guide
- [39] GRI-Mech web site <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>
- [40] Cazzoli G. "Implementazione di modelli fisici per la previsione delle emissioni inquinanti nei motori diesel", Università degli Studi di Bologna, Tesi di dottorato in Ingegneria delle Macchine e dei Sistemi Energetici XVI ciclo
- [41] Cuoci A., Frassoldati A., Buzzi Ferraris G., Faravelli T., Ranzi E., "The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide /hydrogen mixtures .Note 2: Fluid dynamics and kinetic aspects of syngas combustion". International Journal of Hydrogen Energy, 32 : 3486-3500, (2007).
- [42] Pitsch H., Cha C.M., Fedotov S., *Flamelet modelling of non-premixed turbulent combustion with local extinction and re-ignition*, Institute of physics publishing, 2003.
- [43] Pitsch H., Chen M., Peters N., *Unsteady flamelet Modeling of Turbulent Hydrogen- Air Diffusion Flames*, Twenty-Seven Symposium (International) on Combustion, 1998, pp:1057-1064, The Combustion Institute, Pittsburgh, Combustion Institute.
- [44] Chen, J.-Y and Chang, W.-C., "Flamelet and pdf modeling of CO and NOx emissions from turbulent, methane hydrogen jet nonpremixed flames", Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, 1996, pp:2207-2214, The Combustion Institute, Pittsburgh.
- [45] Chen, J.-Y and Chang, W.-C., "Pdf modeling and analysis of thermal NO formation in turbulent nonpremixed hydrogen-air jet flames", Combust. Flame 88:397-412, 1992
- [46] Huang H., Chen Y., "Steady Flamelet modeling of a turbulent non-premixed flame combustion considering scalar dissipation rate fluctuations". Elsevier 2005
- [47] Jones W.P., Linstedt R.P., "Global reaction schemes for hydrocarbon combustion", Combustion Flame 73, 1988
- [48] Williams F.A., Turbulent Combustion in "The Mathematics of Combustion" edited by J. Buckmaster, pp 97-131, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1985
- [49] Hanjalic K. "Advanced turbulence closure models : a view of current status and future prospects" Int J. Heat and Fluid Flow, Vol.15, No 3 : 178-203.



- 
- [50] Piffaretti S.G., “*Flame Age Model: a transient flamelet laminar approach for turbulent diffusion flames*”, a dissertation submitted to the SWISS INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH for the degree of Doctor of Science”, 2007
- [51] Mancini M, Weber R, “*Formation and Destruction of Nitrogen Oxides in Combustion of Natural Gas with High Temperature Air*”, Proceeding of the 5<sup>th</sup> International Symposium on High Temperature Air Combustion and Gasification (HTACG), Yokohama, Japan, October 2002.
- [52] D.Kuzamin, O. Mierka, S. Turek “*On the implementation of the k-epsilon turbulence model in incompressible flow solver based on finite element discretization*”. Institute of Applied Mathematics (LS III), University of Dortmund, Dortmund, Germany.
- [53] André L. Boehman & Oliver Le Corre (2008): *Combustion of Syngas in Internal Combustion Engines*, Combustion Science and Technology, 180:6, 1193-1206.
- [54] Giammartini S., Giacomazzi E., Visentin V., U T S “*Fonti rinnovabili e cicli energetici alternativi*”- C.R. Enea Tecnologie avanzate per la combustione dell'idrogeno, Energia Ambiente e Innovazione, 4/04: pp 20-37.
- [55] Frank Delattin et al. “*Comparison of natural gas and partially reformed natural gas combustion in a modified 100 kWe microturbine*”, Combust. Sci and Tech. 180: p110v3 2008
- [56] Satish Gadde et al. “*Syngas capable combustion system development for advance gas turbine*”, Proceedings of ASME Turbo Expo 2006, pp1-8.
- [57] R.H. Staunton, “*Microturbine Power Conversion Technology Review*”, OAK RIDGE LABORATORY, Tennessee for U.S. Department of Energy, ORNL /TM-2003/74, April 8, 2008.
- [58] Peter Kutne, Rejesh Sadanandan, Wolfgang Meier, “*Experimental Analysis of the Combustion Behaviour of Syngas Mixtures in a Gas Turbine Model Combustor Under Elevated Pressure*”, Proceedings of the European Combustion Meeting, 2009.
- [59] Giuseppe Fiorenza- C.R. ENEA Trisaia, “*Valorizzazione energetica delle biomasse, Gassificazione: potenzialit  e aspetti critici*”, Mostra convegno Agroenergia Tecnologia e Soluzioni, 2008.
- [60] Mangiamiele Ing Guerino, “*I digestori anaerobici a canale e circolari a confronto*”, Enertec Research, Ricerca e Sviluppo nuove tecnologie per le energie rinnovabili, Nuove Tecnologie-Energie Rinnovabili Suppl. 03/2011
- [61] Piccinini S., CRPA, Centro Ricerche di Produzioni Animali Reggio Emilia, “*La digestione anaerobica dei rifiuti organici e di altre biomasse: situazione e prospettive in Europa e in Italia*”, Corso di specializzazione: la qualit  nei processi di compostaggio –ECOMONDO, Rimini 2-3 novembre 2004, dispense.
- [62] Braccio G., Roberto R., -C.R. Enea Trisaia – “*Tecnologie di conversione delle biomasse: stato dell'arte e prospettive per l'industria agroalimentare*”, Food Bioenergy Italy, Cremona, 18 marzo 2011, dispense.
- [63] Alibardi L, Cossu R, “*Energia da rifiuti e biomasse: possibilit  e stato dell'arte*” Scienza e inquinamento, L'AMBIENTE 5/06
- [64] Moretti P. “*Metodologie sperimentali di ottimizzazione di processi di gassificazione di biomasse*” Tesi di dottorato in Meccanica Agraria XIX ciclo, Universit  degli Studi della Tuscia di Viterbo



---

[65] Graniglia N., “*Le fonti rinnovabili fra leggi , regole, autorizzazioni ed impatto ambientale: un viaggio nei meandri giuridici italiani che disciplinano la localizzazione e la realizzazione degli impianti*” Dispense Corso di TEFU Università di Siena, AA 2010-2011.

[66] Cotana F., Asdrubali F., Frezzini L., “*Il contributo della termovalorizzazione dei rifiuti solidi urbani alla riduzione dei gas climalteranti*” Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Perugia, Facoltà di Ingegneria.

[67] ANPA, “*Analisi merceologica dei rifiuti urbani*” ,RTI CTN\_RIF 1/2000.

[66] Pitsch H., Peters N., “*A consistent flamelet formulation for Non-Premixed combustion Considering Differential Diffusion Effect*”, Combustion Institute, 1998.

[69] Huang H., Chen Y., “*Steady flamelet modelling of a turbulent non-premixed flame considering scalar dissipation rate fluctuations*”, Elsevier, 2005.

[70] Williams F. A., “*Progress in Knowledge of Flamelet Structure and Extinction*”, Energy and Combustion Science, Pergamon, 2000.

[71] Barths H., Peters N., Brehm N., Mack A., Pfizer M., Smiljanovsky V., “*Simulation of pollutant formation in gas-turbine combustor using unsteady flamelets*”, Combustion Institute, 1998.

[72] Van Oijen J.A., “*Flamelet-Generated Manifolds: development and application to Premixed Laminar Flames*”, PHD thesis , Printed by Eindhoven University Press, 2002.

[73] Piazzesi R., “*Sistemi di combustione a basse emissioni in macchine a combustione interna di piccola potenza*”, Università degli studi di Napoli Federico II, PHD thesis Ingegneria dei sistemi meccanici XX ciclo.

[74] Jang L., Campbell I., “*Reynolds Analog in Combustor Modeling*”, 2007, ASME paper GT 2007-27017.

[75] Russo C., Parente J., Mori G., Asimov V.V., “*Micro Gas Turbine Combustor Emissions Evaluation Using The Chemical Reactor Modeling Approach*” ,2007, ASME paper GT 2007-27687.

<http://link.springer.com/article/10.1007%2F01593985#page-1>

[http://www.ingegneriemeccanica.net/Tematiche/2FM/2FMturbolenzaE/2FMturbolenzaE\\_lesrans/2FMturbolenzaE\\_lesrans.htm](http://www.ingegneriemeccanica.net/Tematiche/2FM/2FMturbolenzaE/2FMturbolenzaE_lesrans/2FMturbolenzaE_lesrans.htm)

<http://www.apeac.it/biomasse.htm>

<http://www.treccani.it/>